

El estado de equilibrio

Si recuerdas lo estudiado en Física y Química de 1º de Bachillerato, sobre los aspectos energéticos de las reacciones químicas, sabes que el carácter exotérmico y el aumento de la entropía favorecen la espontaneidad de los procesos.



Imagen [Chemicalinterest](#), Dominio público

También sabes que si una reacción es espontánea no quiere decir que se produzca totalmente, y que si no es espontánea no se produzca en absoluto: cuanto menor sea ΔG de la reacción, mayor será su grado de reacción, de manera que si es un valor muy positivo, el proceso prácticamente no se producirá y el grado de reacción será nulo (0%). Y, al revés, si es un valor muy negativo, la reacción se producirá totalmente, con un grado de reacción del 100%.

Por esta razón, las reacciones pueden ser irreversibles o reversibles.

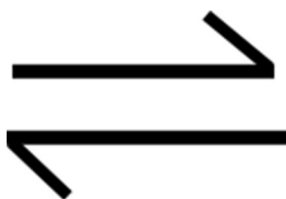


Imagen 2 [L'Aquatique](#), Dominio público

En las **irreversibles**, los reactivos, R, se transforman totalmente en productos, P, y si se mezclan productos no se transforman en reactivos. Es decir, el grado de reacción de R en P es del 100%, y el de P en R del 0%. En la reacción se indica con una flecha en el sentido de la transformación. Fíjate en que en el sentido de R en P la variación de entalpía libre es muy negativa,

por lo que en el sentido contrario, de P en R, será muy positiva, y la transformación no se producirá. Éste es el tipo de reacciones con el que has trabajado hasta ahora al realizar cálculos estequiométricos

En las reacciones **reversibles**, los reactivos se transforman en productos, pero no lo hacen totalmente, quedando una cantidad más o menos apreciable de reactivos sin transformarse, con lo que el grado de reacción es un valor entre el 0% y el 100%. Además, si partes de una mezcla de productos, también se transforman en parte en reactivos, y en todos los casos se llega a una situación en la que la composición de la mezcla de reactivos y productos ya no cambia, que se conoce como **estado de equilibrio químico**. Como la reacción se produce apreciablemente en los dos sentidos, **se indica con una doble flecha**.

Con este tipo de reacciones vas a trabajar en esta y la siguiente unidad. En esta unidad trabajarás en primer lugar con equilibrios en los que intervienen únicamente gases o sustancias en disolución, para pasar

después a sistemas heterogéneos, sobre todo con sustancias iónicas que se disuelven, mientras que en la unidad siguiente verás procesos en disolución entre sustancias ácidas y básicas.

1. Equilibrios físicos y químicos

Es más fácil analizar en primer lugar lo que sucede en procesos físicos. Uno de los casos más interesantes es el paso al estado gaseoso de sólidos o líquidos.

El paso de sólido a líquido es la vaporización, el paso de sólido a gas es la sublimación. En la imagen puedes observar lo que sucede cuando sublima el yodo sólido, generando un vapor violeta.



Imagen [Jurii](#), Creative commons

Supongamos que el trozo de yodo sólido lo tenemos en un recipiente cerrado. Es fácil imaginar lo que sucede: al principio, no hay más que yodo sólido. Poco a poco, se va observando la formación de un gas coloreado, y al cabo de unos minutos la intensidad del color ya no aumenta. Parece lógico suponer que ya no se forma más vapor de yodo, por lo que tampoco cambiará la masa de yodo sólido ni la presión en el [matraz](#). Esa situación en la que no cambian las propiedades del sistema es el **estado de equilibrio**.

En los equilibrios gaseosos solamente influye la cantidad de sustancias en ese estado, no la de sólido.

Es muy importante la interpretación que se hace del hecho de que la composición de la mezcla en equilibrio no varíe. Una posible explicación sería que la reacción se detuviese, pero lo que se propone es que el sólido sigue evaporándose, pero a la vez el vapor condensa, de manera que ambos procesos se realizan a la misma velocidad, con lo que las cantidades de yodo en los dos estados no cambian. Es decir, **el equilibrio es dinámico**.

1.1 Reacciones reversibles

Es importante que tengas una idea cualitativa de cómo se alcanza el estado de equilibrio.

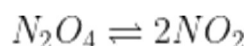
El caso que interesa analizar es el estado de equilibrio en las reacciones químicas. En la simulación puedes ver cómo se alcanza la situación de equilibrio en la reacción de formación del gas NO (monóxido de nitrógeno).

Fíjate en que quedan sin reaccionar tanto nitrógeno como oxígeno, y que continuamente reaccionan formando NO, mientras que éste se disocia regenerando N₂ y O₂. Observa que se pierde el concepto de reactivo y de producto, porque todas las sustancias son a la vez reactivos y productos, aunque por tradición y simplicidad se suele llamar reactivos a las sustancias que se escriben a la izquierda de la ecuación química, y productos a las que se escriben a la derecha.

Precisamente se llaman reacciones reversibles por esta razón: en el estado de equilibrio hay una mezcla de "reactivos" y "productos", y se alcanza ese estado partiendo de unos, de otros o de una mezcla de ambos.

1.2 Explicación cinética del estado de equilibrio

Para entender el proceso de transformación de unas partículas en otras hasta alcanzar el estado de equilibrio, lo más sencillo es utilizar argumentos cinéticos. Imagina que en un recipiente tenemos óxido de nitrógeno(IV) y se da la reacción de disociación:



Lo que sucede es que se va disociando el N₂O₄ y asociándose a la vez el NO₂, de forma que las cantidades de ambos son constantes.

Para una reacción sencilla R ↔ P, en la que se parte únicamente de reactivo R, como al principio su concentración es alta, su velocidad de desaparición, y, por tanto, la de formación de P, también lo es; mientras que la reacción inversa es imposible, ya que no hay P formado.

Sin embargo, la concentración de R va disminuyendo, y la de P va aumentando: por tanto, la velocidad de reacción directa (formación de P) va disminuyendo, y la velocidad de reacción inversa (formación de R) va aumentando. Lógicamente, al cabo de cierto tiempo las velocidades directa e inversa se igualarán: las velocidades de formación y desaparición de R y P serán iguales, y sus concentraciones permanecerán constantes.

Se dice que se ha alcanzado el estado de equilibrio, en el que no varía la composición del sistema. Este equilibrio (como en los equilibrios físicos) es dinámico, ya que, a pesar de que las concentraciones de reactivos y productos son constantes, existe una intertransformación continua de unos en otros.

Para esa reacción, el tratamiento cinético produce los resultados siguientes:

$$\begin{aligned}R &\rightleftharpoons P \\v_d &= k_d[R] \\v_i &= k_i[P] \\v_d &= v_i \\k_d[R]_{eq} &= k_i[P]_{eq} \\ \frac{k_d}{k_i} &= K_{eq} = \frac{[P]_{eq}}{[R]_{eq}}\end{aligned}$$

La relación de las dos constantes de velocidad también es otra constante, llamada **constante de equilibrio**, y que como las anteriores, es función de la temperatura.

Importante

Características del estado de equilibrio

- No varían las propiedades observables del sistema a temperatura constante (en particular, la composición y la presión).
- Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, por lo que se trata de un estado dinámico.
- Para que se establezca, es necesario que el sistema esté cerrado.
- Puede alcanzarse partiendo de reactivos, de productos o de una mezcla de ambos.
- El equilibrio químico no se alcanza instantáneamente, sino que transcurre un cierto tiempo desde que se pasa de la situación inicial a la de equilibrio, debido a la propia cinética de las reacciones implicadas.

2. La constante de equilibrio

Ahora vas a analizar una tabla de datos correspondiente a la síntesis del metanol. Dispones de los datos de tres experiencias, en las que se mezclan diferentes cantidades de CO, H₂ e incluso CH₃OH, de forma que cuando se alcanza la situación de equilibrio en cada una de ellas las concentraciones son diferentes.

Debajo tienes las gráficas de evolución de las concentraciones en función del tiempo en cada caso.



Experiencia	concentraciones iniciales			concentraciones en el equilibrio		
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	[CO] _{eq}	[H ₂] _{eq}	[CH ₃ OH] _{eq}
1	0,100	0,100	0,000	0,0911	0,0822	0,0089
2	0,000	0,000	0,100	0,0753	0,1510	0,0247
3	0,100	0,100	0,100	0,1380	0,1760	0,0620

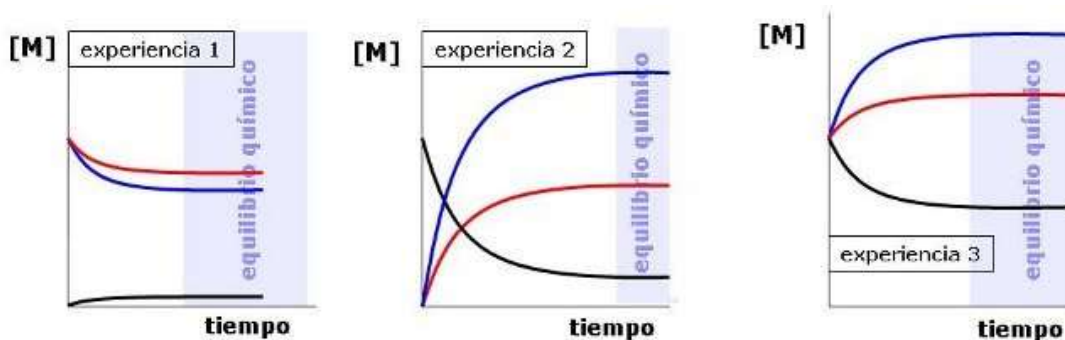
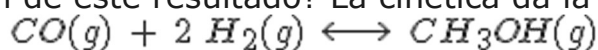


Imagen de elaboración propia

Seguramente no vas a poder extraer ninguna conclusión con los valores de esas concentraciones. Para lograrlo, vas a hacer un cálculo para cada una de las experiencias en el estado de equilibrio: divide la concentración de metanol por la de CO y por la de H₂ al cuadrado, anotando los resultados obtenidos. Fíjate en que los valores obtenidos son muy aproximadamente iguales, independientemente de cuáles sean las condiciones iniciales. Por tanto, puedes afirmar que:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2} = \text{constante} = K_{eq}$$

¿Cuál es la razón de este resultado? La cinética da la respuesta:



$$v_d = K_d [\text{CO}] [\text{H}_2]^2$$

$$v_i = K_i [\text{CH}_3\text{OH}]$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la expresión es:

$$v_d = K_d [\text{CO}]_{eq} [\text{H}_2]_{eq}^2$$

$$v_i = K_i [\text{CH}_3\text{OH}]_{eq}$$

Igualando las velocidades y despejando como has visto antes:

$$K_d [CO]_{eq} [H_2]_{eq}^2 = K_i [CH_3OH]_{eq}$$

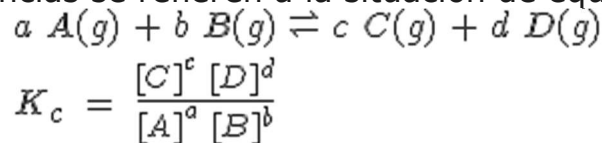
$$\frac{K_d}{K_i} = \frac{[CH_3OH]_{eq}}{[CO]_{eq} [H_2]_{eq}^2} = K_c$$

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO] [H_2]^2}$$

Como se indican las concentraciones de las sustancias, la constante de equilibrio se llama K_c , de concentraciones. Evidentemente, en la expresión intervienen las concentraciones en el equilibrio, y habitualmente no se indica (por esa razón ha desaparecido el subíndice eq, de equilibrio).

2.1 Ley de acción de masas

Para una reacción cualquiera, se puede escribir una expresión general para la constante de equilibrio, en la que las concentraciones de las diferentes sustancias se refieren a la situación de equilibrio:



Como puedes ver, en el numerador se escribe el producto de las concentraciones de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos, y lo mismo en el denominador, pero referido a los reactivos. Esta expresión se conoce como **ley de acción de masas**.

La constante de equilibrio tiene un valor concreto para cada reacción, y varía solamente con la temperatura, ya que con ésta varían de forma diferente las constante de velocidad K_d y K_i .

Tipos de constantes de equilibrio

Para sistemas en disolución, se utiliza la K_c , como verás al estudiar los equilibrios de solubilidad o los procesos ácido-base. Pero si se trata de sistemas gaseosos, se suele usar una constante de equilibrio, llamada K_p , en la que se indican las presiones parciales de cada gas (la que produciría un gas dado si estuviese solo en el recipiente).

Para la reacción general anterior, la expresión sería:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Relación entre K_c y K_p

Siguiendo con el sistema general anterior, y utilizando la ecuación de los gases, $PV=nRT$, en el gas A obtenes que:

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

Para cada gas puedes obtener una ecuación similar. Ahora hay que sustituir cada presión parcial en la expresión de K_p y operar adecuadamente:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d-a-b)}$$

Si te fijas, te darás cuenta de que la primera parte de la expresión resultante es precisamente K_c . Además, el exponente de la segunda parte se suele escribir como Δn , y es la variación estequiométrica de la cantidad de sustancia de gas (suma de los coeficientes de sustancias gaseosas en productos menos los de los reactivos). En resumen, la expresión definitiva es:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

2.2 Constante de equilibrio y grado de reacción

Observa los datos de la tabla siguiente, correspondientes a tres sistemas que tienen la misma estequiometría, pero constantes de equilibrio muy diferentes. Son particularmente significativos los casos del HCl y del NO, ya que su síntesis se realiza a la misma temperatura.

$H_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2 HCl(g)$	$K_c = 2,5 \cdot 10^{33}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la derecha (en realidad se puede sustituir el símbolo \leftrightarrow por \rightarrow).
$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$	$K_c = 55,0$ a 698 K	Se trata de un verdadero equilibrio (hay concentraciones apreciables de reactivos y productos).
$N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2 NO(g)$	$K_c = 5,3 \cdot 10^{-31}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.

En la síntesis del HCl, la constante es tan grande que el grado de reacción, es decir, el porcentaje de reactivos que se ha transformado en productos debe ser prácticamente del 100%: piensa en que en el numerador está la cantidad de productos formados y en el denominador las de reactivos que no han reaccionado, ¡y el cociente debe ser de 10^{33} !

$$2,5 \cdot 10^{33} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

La situación contraria se da en la síntesis del NO, que tendrá un grado de reacción prácticamente nulo, mientras que la descomposición del NO se realizará totalmente.

Evidentemente, el primer caso será muy espontáneo, por lo que ΔG^0 será muy negativo, y en el segundo ΔG^0 será muy positivo.

¿Y qué sucede en la síntesis del HI? En el equilibrio hay cantidades del mismo orden de reactivos y productos, por lo que el grado de reacción será intermedio. Ahora es el momento de saber cómo se calcula la composición de un sistema que se encuentra en equilibrio y en el que hay cantidades apreciables de todas las sustancias que intervienen.

Importante

K_{eq} y α

Cuanto mayor sea la constante de equilibrio, más grande es el grado de reacción, que es del 100% si la constante es suficientemente grande.

3. La composición en el equilibrio

Cuando dispones de la composición de un sistema ¿cómo puedes saber su composición una vez alcanzado el equilibrio? Y al revés, dada la composición en equilibrio, tienes que saber determinar la constante de equilibrio.

El planteamiento y la técnica a utilizar es sencilla, pero la resolución resulta a veces un poco compleja, sobre todo en los sistemas gaseosos. Verás cómo en los sistemas en disolución la parte operativa es notablemente más sencilla, porque ahora vas a tener que trabajar con concentraciones o con presiones, y con sus constantes respectivas, aplicando la ecuación de los gases cuando lo necesites, mientras que en las disoluciones solamente se trabaja con K_c .

Resulta más sencillo que plantees la composición inicial y en el equilibrio utilizando la cantidad de sustancia, porque así puedes pasar fácilmente a concentraciones (dividiendo por el volumen) o a presiones (con la ecuación de los gases). Además, también calcularás fácilmente el grado de reacción (la cantidad que ha reaccionado en relación con la que podía reaccionar).

Para comenzar, un caso típico que marcará la pauta sobre cómo debes plantear el equilibrio en la mezcla reaccionante. En primer lugar, plantea el problema utilizando el [parámetro](#) intermedio x para resolver la situación de equilibrio, con lo que verás que el grado de reacción se

calcula de una forma muy sencilla: siendo x la cantidad de sustancia que reacciona y $n_{inicial}$ la que había en total para reaccionar, el grado de reacción es:

$$\alpha = \frac{x}{n_{inicial}} 100$$

3.1 Mezclas de gases

En este tema y en el siguiente los cálculos se van a centrar en equilibrios entre gases. Por tanto, vas a trabajar con presiones y con



Imagen de elaboración propia

K_p en lugar de con concentraciones y K_c .

Como va a haber una mezcla de gases, en equilibrio o no, conviene que utilices la presión parcial de cada uno de ellos. Cuando tiene n_A moles de un gas A en un recipiente de volumen V a temperatura T , produce una presión P_A , que puedes calcular a partir de la ecuación de los gases (izquierda). Si introduces n_B moles de otro gas B en un recipiente de igual volumen y a la misma temperatura, la presión será P_B (centro). Como la presión depende de la cantidad de sustancia de gas y no de su tipo (principio de Avogadro), si hay el doble de gas de B que de A, la presión que generará también será doble: la presión es proporcional a la cantidad de sustancia.

Pero ¿qué sucede cuando en un tercer recipiente, en las mismas condiciones de V y T que antes, se introducen los dos gases a la vez? Si piensas un poco, te darás cuenta de que como la cantidad total de sustancia es $n_A + n_B$, la presión total será $P_A + P_B$ (derecha). A esos valores de presión en la mezcla se les llama **presiones parciales** de cada uno de los gases, y es la presión que cada uno de ellos produciría si estuviese sólo en el recipiente. Se trata de una situación hipotética, ya que en realidad los gases están mezclados.

Como acabas de ver, la presión total es la suma de las presiones parciales. Puedes trabajar calculando cada una de ellas mediante la

ecuación de los gases, o bien utilizar la relación entre la presión parcial y las fracciones molares (fracción de moles de cada gas en la mezcla).

$$n_{total} = n_A + n_B \text{ y } P_{total} = P_A + P_B$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{total}} \text{ y } X_B = \frac{n_B}{n_{total}}$$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre cantidad de sustancia y presión, puedes escribir:

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A}{n_{total}} \text{ de donde despejando } P_A = \frac{n_A}{n_{total}} P_{total} = X_A P_{total}$$

En general, **la presión parcial de un gas es su fracción molar por la presión total.**

3.2 Cálculos con el grado de reacción

Con mucha frecuencia se utiliza el grado de reacción, como dato o siendo un valor a determinar en el estado de equilibrio. Por tanto, es habitual realizar el planteamiento de los problemas en función del grado de disociación, como puedes ver en el ejercicio siguiente. Se ha propuesto una reacción de disociación, con un solo reactivo que da un producto.

4. Termodinámica del equilibrio

¿Por qué en unos casos hay cambios de color al transformarse unas sustancias en otras, mientras que en otros el color es constante?

Hasta ahora se ha planteado la situación de equilibrio tomando como base argumentos cinéticos. En este momento vas a ver las ideas fundamentales de sus aspectos termodinámicos.



Imagen de [Gnomeen](#) Wikimedia. [CC](#)

Espontaneidad y equilibrio

Ya conoces los criterios que pueden aplicarse a un proceso cualquiera a presión y temperatura constantes, tal como una reacción química:

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ proceso espontáneo}$$
$$\Delta G^{\circ} > 0 \text{ proceso no espontáneo}$$

Una reacción es espontánea si su ΔG° (diferencia entre la entalpía libre de los productos y los reactivos) es negativa, es decir, cuando la entalpía libre de los productos es menor que la de los reactivos, porque en tal caso, la formación de los productos implica una disminución de la entalpía libre G total del sistema (suma de la entalpía libre de los

reactivos más la de los productos). Se puede decir que **los sistemas químicos evolucionan hacia un mínimo de entalpía libre**.

Pero ¿qué sucede cuando la energía libre de Gibbs total de los productos de la reacción es igual a la de los reaccionantes ($R \leftrightarrow P$)? En ese momento se cumple que $\Delta G = 0$, con lo que no hay una tendencia neta a la intertransformación entre reactivos y productos: se ha alcanzado el estado de equilibrio termodinámico, con lo que permanecen constantes las variables que definen el sistema (presión, volumen, temperatura y composición).

Alcanzando la situación de equilibrio

A partir de las tablas de datos de entalpías libres de formación estándar puedes calcular el valor de la entalpía libre de reacción para cada reacción química.

Si $\Delta G^\circ < 0$ significa que para llegar al equilibrio una parte de los reactivos se ha de convertir en productos, y así disminuirá la entalpía libre total del sistema. Naturalmente, al disminuir la cantidad de reactivos, disminuye su entalpía libre total, mientras que aumenta la de los productos, de los que hay cada vez mayor cantidad. Por tanto, la diferencia de entalpías libres va disminuyendo, hasta que llega a anularse: en ese momento la situación es la de equilibrio ($\Delta G = 0$). Para ello, tiene que haber pocos reactivos, que tienen mucha entalpía libre, y muchos productos, que tienen poca, con lo que el porcentaje de reacción es grande.

Por contra, un valor de $\Delta G^\circ > 0$, significa que para llegar al equilibrio muy pocos reactivos se van a convertir en productos.

También se puede hacer el mismo razonamiento si se parte solamente de productos: se formarán muy pocos reactivos si $\Delta G^\circ < 0$, o muchos si $\Delta G^\circ > 0$.



Importante

La entalpía libre en el equilibrio

Los sistemas químicos evolucionan de forma que se alcanza el equilibrio cuando la entalpía libre de los reactivos y productos que hay presentes es la misma, de manera que para esa composición la entalpía libre total de la mezcla es mínima.

La constante de equilibrio

Se suelen considerar de equilibrio las reacciones para las que el valor de

K está comprendido entre 10^{-10} y 10^{+10} , que corresponden a valores de ΔG° comprendidos entre 60 kJ mol^{-1} y -60 kJ mol^{-1} . Por encima o por debajo de estos valores límites de ΔG° , la reacción no se produce prácticamente, o tiene lugar de forma completa, respectivamente. Esta situación puede resumirse en el cuadro siguiente:

$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	K	Extensión de la reacción
menor que -60	mayor que 10^{10}	reacción completa
entre -60 y 0	de 10^{10} a 1	predominan los productos en el equilibrio
0	1	equilibrio
entre 0 y +60	de 1 a 10^{-10}	predominan los reactivos en el equilibrio
mayor que +60	menor que 10^{-10}	no se produce la reacción

Este razonamiento implica que debe existir una relación cuantitativa entre la variación de entalpía libre normal de una reacción ΔG° y su constante de equilibrio K. No se va a hacer la deducción de esta relación, pero es útil que conozcas el resultado, que es el siguiente:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

donde R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Fíjate en que cuanto mayor sea el valor de K, más negativa será ΔG° y más espontáneo será el proceso.

Debes darte cuenta que, en la ecuación anterior, la constante K dependerá del tipo de equilibrio.

- En el caso de equilibrios en fase gaseosa, $K = K_p$.
- En el caso de equilibrios en disolución, $K = K_c$.

Equilibrio químico: Modificaciones del estado de equilibrio

Modificaciones del estado de equilibrio

Ya has visto que todos los sistemas alcanzan un estado de equilibrio químico, caracterizado porque su composición y otras propiedades que dependen de ella son constantes. Ese estado se alcanza con un grado de reacción prácticamente nulo, bajo, intermedio, alto o prácticamente total, dependiendo de la tendencia que los reactivos tengan a transformarse en productos.

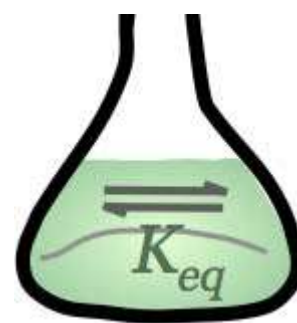


Imagen de elaboración propia

También sabes que el estado de equilibrio se alcanza para cualquier composición inicial de partida, se llega a situaciones de equilibrio diferentes, pero que tienen en común que su relación según la ley de acción de masas es la constante de equilibrio.

En este tema vas a plantearte en primer lugar si **dada una mezcla inicial de reactivos y productos, se encuentra en equilibrio o no**, y, en caso de que no lo esté, **cómo evolucionará hasta alcanzarlo**.

Después analizarás lo que debes hacer para **modificar la situación de equilibrio** de la forma que te interese, de manera que el grado de reacción aumente o disminuya. Con ese fin verás cómo influye la temperatura, la cantidad de sustancia de reactivos y productos y el volumen del recipiente (es decir, las concentraciones y las presiones).

Por último, aplicarás esos métodos de trabajo a una de las reacciones más importantes y estudiadas: la síntesis de amoníaco por el método de Haber-Bosch, en la que tendrás en cuenta el efecto de los catalizadores, aspectos de ingeniería de materiales y factores económicos. También verás algunos ejemplos de aplicación del equilibrio químico a temas de salud y medioambientales.

1. Cociente de reacción y estado de equilibrio

Ya has visto que el estado de equilibrio se alcanza partiendo de composiciones iniciales diferentes, y que se establecen estados de equilibrio distintos, pero que tienen en común la relación de concentraciones según la ley de acción de masas: la constante de equilibrio.



Imagen de elaboración propia

Precisamente el conocimiento de la constante de equilibrio de una reacción te va a permitir decidir si un sistema está en equilibrio o no, y el sentido en que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio, para unas concentraciones dadas de las sustancias que intervienen.

Con ese fin vas a utilizar el **cociente de reacción Q** , que se calcula utilizando la misma expresión de la constante de equilibrio pero con una composición del sistema que puede ser o no de equilibrio.

- Si la composición es tal que $Q_c = K_c$ es que el sistema está en equilibrio, y si son diferentes el sistema va a evolucionar hasta alcanzarlo.
- En el caso de que Q_c sea menor que K_c , Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . ¿Cómo lo hace? Evolucionando el sistema hacia la derecha, con lo que aumenta la concentración de productos, disminuye la de reactivos y aumenta Q_c .

- Si por el contrario, Q_c es mayor que K_c , el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el estado de equilibrio.

El mismo razonamiento es válido si la comparación se establece entre Q_p y K_p .

Importante

Cociente de reacción y estado de equilibrio

La relación de concentraciones de productos y reactivos, análoga a la constante de equilibrio pero en cualquier situación, no necesariamente de equilibrio, se llama **cociente de reacción, Q**.

- Si $Q=K$ el sistema no evoluciona, porque está en equilibrio.
- Si $Q<K$ el sistema evoluciona hacia la derecha para alcanzar el equilibrio.
- Si $Q>K$ el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

2. Alterando el estado de equilibrio

Una vez que un sistema ha alcanzado el estado de equilibrio ($Q = K$), su composición ya no cambia mientras no haya acciones externas. Se comprueba experimentalmente que hay diferentes formas de alterar la situación de equilibrio de un sistema mediante acciones externas: añadiendo o quitando sustancias que intervienen en el equilibrio, cambiando el volumen del recipiente que contiene al sistema y calentando o enfriando.

Naturalmente, el sistema deja de estar en equilibrio ($Q \neq K$), por lo que debe evolucionar para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. ¿Cómo lo hace para llegar a esa situación?

La primera explicación la dió **Le Chatelier** en 1884, atendiendo a **observaciones puramente experimentales** que no tenían ninguna justificación teórica, pero que permitían hacer predicciones correctas. Actualmente se sigue utilizando el principio de Le Chatelier, pero, como vas a ver, no es la única forma de explicar lo que sucede, y, además, las predicciones que hace en algunos casos son incorrectas.

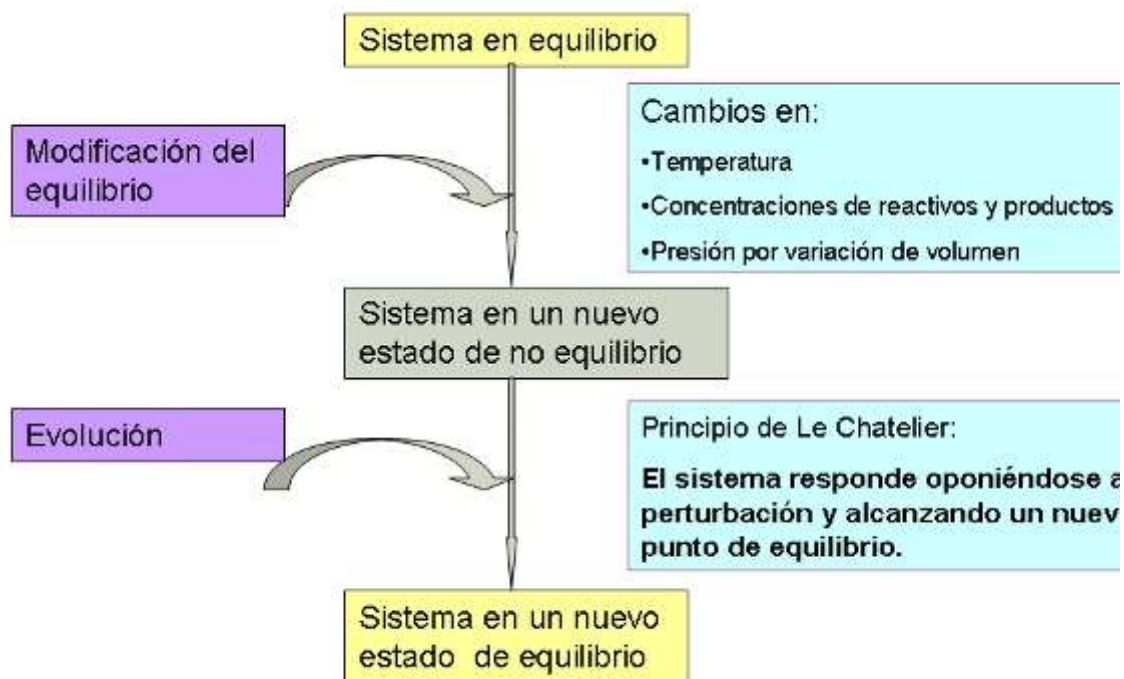


Imagen de elaboración propia

De una forma simplificada, se puede decir que:

Cuando sobre un sistema en equilibrio se realiza una acción externa que lo perturba rompiendo el estado de equilibrio, el sistema evoluciona para alcanzar un nuevo estado de equilibrio, oponiéndose a la acción externa para que la perturbación sea menor de la esperada.

Es decir, si hay n moles de una sustancia A que está en equilibrio y se añaden x moles, se rompe el estado de equilibrio y se alcanza uno nuevo, en el que de la sustancia A hay una cantidad menor de $n+x$, que era la cantidad esperada: se reduce el efecto de la perturbación exterior.

Para explicar situaciones concretas, podrías hacer uso del principio de Le Chatelier, o bien compararás el cociente de reacción con la constante de equilibrio.

2.1 Cambios de temperatura

La temperatura es el único factor que hace variar el valor de la constante de equilibrio: el estado de equilibrio se rompe al calentar o enfriar no porque cambie el cociente de reacción, sino porque lo hace la constante de equilibrio.

¿Cómo se modifica la constante de equilibrio al cambiar la temperatura? Fíjate en la tabla de datos siguiente.

Reacción	ΔH^0	T / K	Kc
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$	< 0 ; exotérmica	300	$4,0 \cdot 10^{31}$
		500	$4,0 \cdot 10^{18}$
		1 000	$5,1 \cdot 10^8$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$	< 0 ; exotérmica	298	794
		500	160
		700	54
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 Cl(g)$	>0 ; endotérmica	1 000	$1,2 \cdot 10^{-7}$
		1 200	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2 I(g)$	>0 ; endotérmica	800	$3,1 \cdot 10^{-5}$
		1 000	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Observa que al aumentar la temperatura la constante de equilibrio aumenta si la reacción es endotérmica y disminuye si es exotérmica. Al calentar, una parte del calor comunicado no sirve para aumentar la temperatura, sino que se invierte en aumentar la energía química, produciéndose la reacción en el sentido endotérmico. De esta forma, el sistema evoluciona oponiéndose a la acción externa, y el aumento de temperatura es menor del esperado.

Fíjate en que en este caso se rompe la igualdad entre Q y K porque varía K, mientras que en el caso de la cantidad de sustancia y del volumen se debía a que variaba Q.

El efecto de los catalizadores

Los catalizadores cambian las energías de activación directa e inversa, pero no cambian la energía libre de Gibbs de reacción (recuerda que es una función de estado) y, por tanto, **tampoco cambian la constante de equilibrio**. Puesto que tampoco alteran el cociente de reacción, no influyen en la condición de equilibrio y no tienen ningún efecto sobre el equilibrio. Lo único que pueden provocar es que el equilibrio se alcance antes.

Importante

Temperatura y equilibrio

Al aumentar la temperatura, el sistema evoluciona en el sentido endotérmico, y al disminuirla en el exotérmico.

2.2 Cambios en las cantidades de sustancia

También se puede alterar el equilibrio variando la cantidad de sustancia de una o más de las sustancias que intervienen en el equilibrio. Se puede añadir o eliminar tanto reactivos como productos, con lo que **su concentración varía**. Como la temperatura no cambia, la constante de equilibrio tampoco se modifica.

¿Cómo se justifica la evolución del sistema?

Al cambiar la concentración de alguna de las sustancias, se modifica el cociente de reacción Q , con lo que el sistema ya no está en equilibrio: si se ha añadido reactivos o eliminado productos, Q ha disminuido y es menor que K , por lo que debe aumentar, evolucionando el sistema hacia la derecha. Esto es lo que se hace habitualmente: añadir continuamente reactivos y eliminar los productos para desplazar el equilibrio en el sentido de aumentar el grado de reacción.

A la misma conclusión se llega utilizando el principio de Le Chatelier: **si se añade una sustancia, el sistema evoluciona para consumirla en parte**, de forma que en el nuevo estado de equilibrio hay más que antes de añadirla, pero menos de lo que cabía esperar (reducción del efecto externo).

2.3

Cambios de presión por variación de volumen

Las variaciones de presión no influyen en las situaciones de equilibrio cuando intervienen

sólidos y

líquidos, dada su baja compresibilidad, pero resultan muy importantes si hay gases.

¿Cómo puede variar la presión que produce una mezcla de gases que está en equilibrio? Se puede modificar la cantidad de sustancia de alguno de los gases, pero ese factor lo acabas de ver. También se puede calentar o enfriar, pero la influencia de la temperatura ya la has visto.

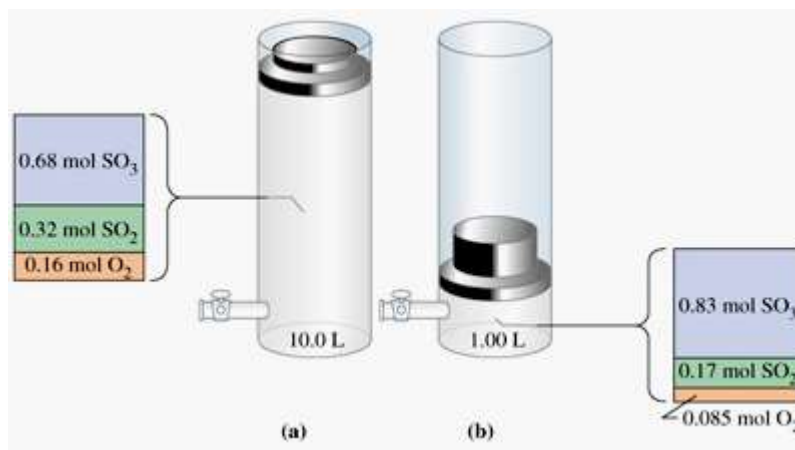


Imagen de [Dominguez](#), Creative commons

La otra posibilidad es variar el volumen del recipiente: si disminuye, aumenta la presión parcial de todos los gases, así como la presión total. Fíjate en que de esa forma también aumentan las concentraciones respectivas. Ya has visto la relación entre presión y concentración ($P = []RT$).

Ante una disminución de volumen, que produce un aumento de presión total, los sistemas evolucionan en el sentido en que la presión disminuya un poco, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Esto sucede cuando disminuye la cantidad de sustancia de gas, por lo que el sistema evoluciona en el sentido en que la cantidad de sustancia estequiométrica es menor.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra la respuesta del sistema en equilibrio (a) $2 \text{SO}_3 \leftrightarrow 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ante una disminución de volumen de 10 L hasta 1 L. Verás que en el nuevo estado de equilibrio (b) la cantidad de sustancia de SO_3 es mayor, siendo menores las de SO_2 y O_2 : el sistema ha evolucionado hacia la izquierda, ya que de esa forma por cada tres moles que reaccionan se forman solamente dos, y la presión disminuye.



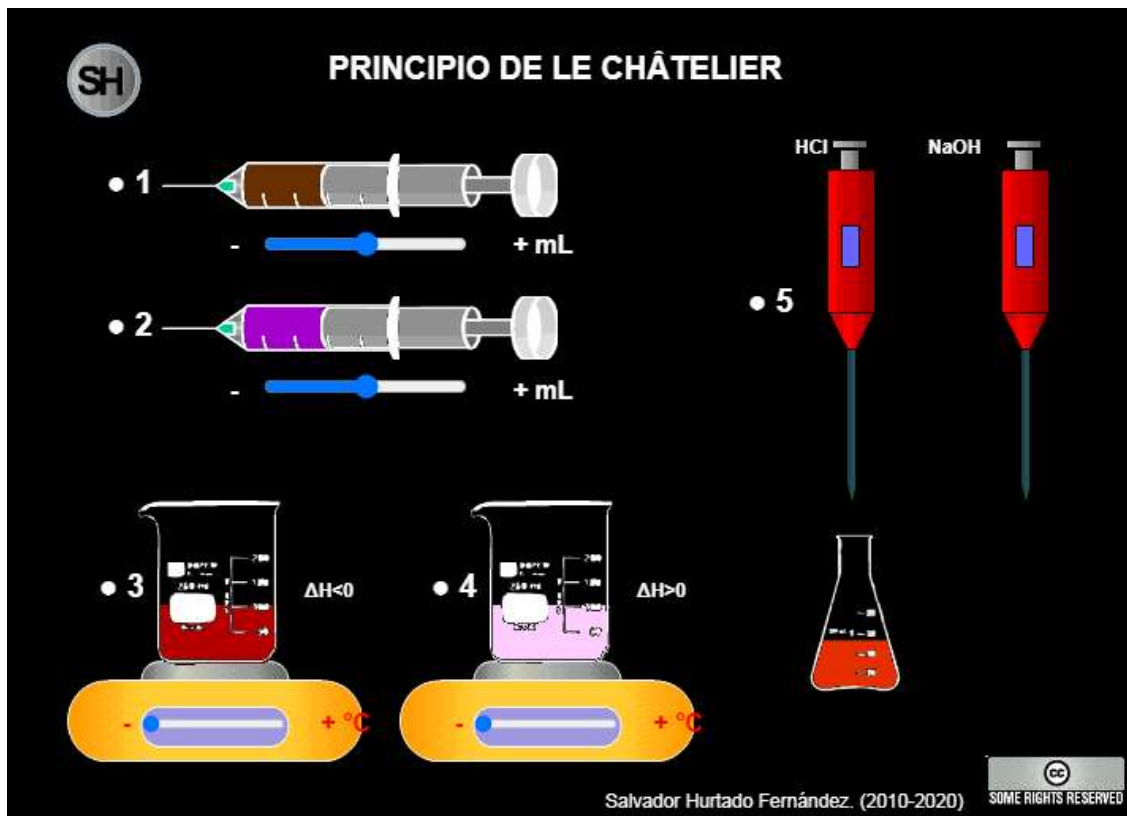
El efecto de la presión

Depende del valor de Δn del sistema en equilibrio: si $\Delta n = 0$, el sistema no evoluciona ante cambios de presión, y se desplaza hacia donde n aumenta si la presión disminuye, y hacia donde n disminuye si la presión aumenta.

2.4 El principio de Le Chatelier

En la simulación siguiente verás el efecto de los factores externos en diferentes casos.

Tienes cinco equilibrios (numerados, del 1 al 5, tienes a tu disposición en la leyenda las sustancias implicadas en cada uno). Puedes variar el volumen en los equilibrios 1 y 2, cambiar la temperatura en un proceso exo (equilibrio 3) y otro endotérmico (equilibrio 4), y cambiar la concentración añadiendo ácido y base en el equilibrio 5. Observarás, por el código de colores, cómo se modifican las cantidades de sustancia



Captura de pantalla de [simulación](#) de Laboratorio Virtual. CC

3. La síntesis del amoniaco

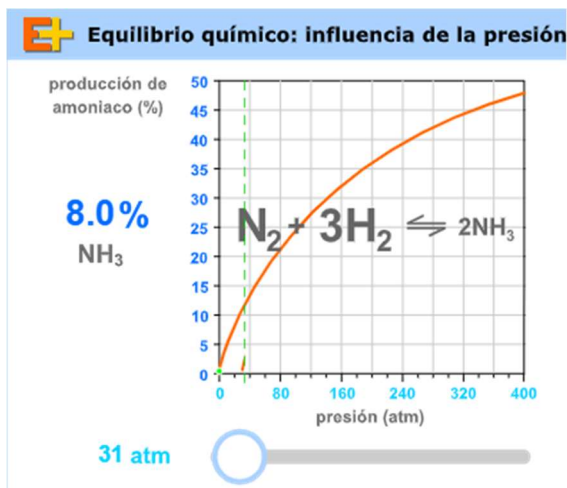
La síntesis del amoniaco es uno de los equilibrios más estudiados, y precisamente vas a aplicar lo que has aprendido hasta ahora con objeto de establecer las mejores condiciones para obtener esa sustancia.

A temperatura ambiente, el amoniaco es un gas incoloro de olor muy penetrante. Es muy soluble en agua, por lo que habitualmente se usa en disolución. Más del 80% del amoniaco que se produce industrialmente se utiliza en la fabricación de abonos (sales amónicas), y el resto tiene usos muy diversos, desde fabricación de explosivos a tintes, lacas o limpiadores amoniacaes.

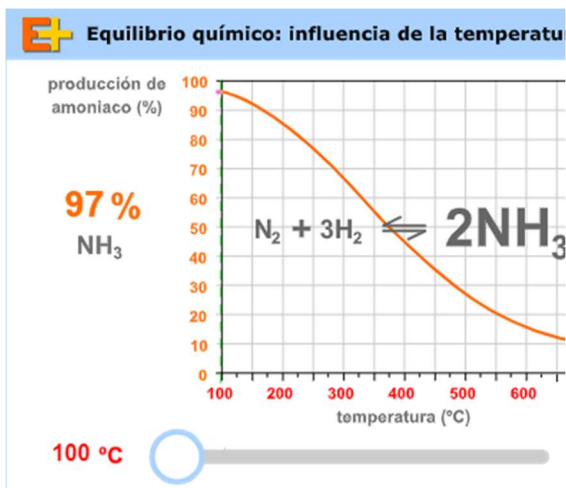
El NH_3 se obtiene por el método denominado proceso Haber-Bosch (por su puesta en marcha Fritz Haber y Carl Bosch recibieron el Premio Nobel de Química en los años 1918 y 1931), que consiste en la reacción directa entre el nitrógeno y el hidrógeno gaseosos.



Te invito a que manipules las siguientes animaciones, alojadas en la web Educaplus, con ellas podrás ver la influencia de la temperatura y de la presión en la reacción de formación del amoniaco:



Animación de Jesús Peñas en [Educaplus](#)

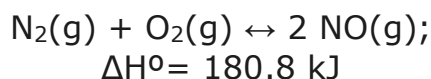


Animación de Jesús Peñas en [Educaplus](#)

4. Medio ambiente, salud y equilibrio

La formación de NO en los motores

La formación de monóxido de nitrógeno a partir de sus elementos tiene lugar según la reacción



A temperatura ordinaria, el equilibrio está desplazado casi totalmente a la izquierda, ya que $K_c = 10^{-15}$. Pero al elevar la temperatura hasta los 2000 °C que se alcanzan en los motores de los automóviles, el equilibrio se desplaza a la derecha, al llegar K_c a valer 0,05. El NO formado contribuye a la formación de lluvia ácida, tras oxidarse y combinarse con el agua.



Imagen de [Tatanka](#). Creative commons

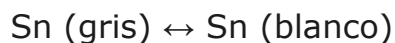
Para atajar el problema, se utilizan los convertidores catalíticos colocados en los tubos de escape. Como un catalizador es incapaz de desplazar un equilibrio en un sentido o en otro, lo que hace es catalizar la transformación de NO en N₂ por reacción con otro contaminante que también se forma en los motores, el CO, en una reacción en la que ambos desaparecen, transformándose en productos inertes:



La peste del estaño

En algunos órganos de iglesias medievales europeas situados en países con temperaturas muy bajas, se observó que se formaba un polvo gris y que se destruían los tubos de estaño. Dice la leyenda que durante la campaña que Napoleón hizo en Rusia en 1812 los botones de los uniformes se descompusieron, provocando la exposición de sus soldados al intenso frío del invierno ruso.

¿Qué relación tiene la llamada **peste del estaño** con el equilibrio químico? Se explica porque el estaño tiene dos formas [alotrópicas](#), el estaño blanco y el gris, que están en equilibrio



Por debajo de 13 °C es estable el Sn gris y por encima el blanco, es decir, el proceso anterior es endotérmico.

El Sn gris es frágil y de menor densidad, por lo que en la transformación de estaño blanco a gris hay un importante aumento del volumen, de alrededor del 25%, lo que hace que el metal se rompa.

Como sucede siempre, la velocidad de transformación de una forma en otra disminuye cuando desciende la temperatura. Sin embargo, una pequeña cantidad de polvo de estaño gris sobre la superficie del estaño blanco hace que la transformación hacia el estaño gris se acelere, y eso es lo que sucedía tanto en los tubos de los órganos como en los botones.

Las latas de conserva son envases metálicos, habitualmente de hojalata, que es una fina lámina de acero recubierta por una película de estaño que la protege de la oxidación. ¿Te imaginas qué le podría suceder a una lata de atún que se queda abierta en el frigorífico?

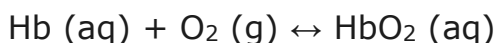


Imagen de [ISFTIC](#), Creative commons

El entrenamiento en altura

Seguro que has oído que un cambio repentino de altitud produce trastornos [fisiológicos](#). La razón reside en que, como has visto en la historia inicial, la sustancia que transporta el oxígeno en la sangre es la oxihemoglobina que se produce al combinarse el oxígeno

con la hemoglobina, proceso que puede representarse de forma simplificada por el equilibrio:



Cuando una persona se traslada a una zona de mayor altitud, la presión parcial del oxígeno en la atmósfera disminuye (a nivel del mar la presión parcial del O₂ es de 0,20 atm y en la cima de una montaña de 3 000 m es tan sólo de 0,14 atm).

Al producirse una disminución de la presión de oxígeno, también se produce un desplazamiento del equilibrio anterior hacia la formación de Hb, causando la hipoxia (deficiencia de la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos del organismo). Si se le da el tiempo suficiente, el organismo puede compensar el efecto produciendo más moléculas de hemoglobina, desplazando el equilibrio de forma gradual hacia la formación de oxihemoglobina. Este aumento se lleva a cabo lentamente y necesita varios días de adaptación.

Si a continuación se traslada a un lugar de menor altitud, el equilibrio se desplazará ahora hacia la formación de mayor cantidad de oxihemoglobina, con lo que aumentará la actividad celular y la resistencia al esfuerzo. Éste es el fundamento del entrenamiento en altura de deportistas que hacen esfuerzos muy largos, como los ciclistas por ejemplo.

Equilibrio químico: Equilibrios de solubilidad

1. La constante en los equilibrios heterogéneos

En los equilibrios heterogéneos, alguno de los reactivos o productos es un sólido o un líquido puro, como puedes ver en los ejemplos de la tabla. Ahora

bien, la concentración de un sólido o líquido puro coincide con su densidad a una temperatura determinada, y por lo tanto, es constante. Estas constantes se engloban dentro de la constante de equilibrio, cuya expresión queda notablemente más sencilla.

Fíjate en el primer ejemplo, en el que la expresión de la constante de equilibrio real K_{real} sería:

$$K_{real} = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Pero como $[\text{CaO}]$ y $[\text{CaCO}_3]$ son constantes, pasan a la izquierda, de forma que la K_c resulta ser solamente la $[\text{CO}_2]$.

$$K_{real} \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = K_c = [\text{CO}_2]$$

Grabación de simulación Proyecto TIGER, Uso educativo

Equilibrio heterogéneo	Expresión de Kc	Expresión de Kp
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$K_c = [\text{CO}_2]$	$K_p = P_{\text{CO}_2}$
$2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HgO}(\text{s})$	$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]}$	$K_p = \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$

Importante

La constante en los equilibrios heterogéneos

En la expresión de la constante de equilibrio de los equilibrios gaseosos o en disolución no se incluyen los sólidos o líquidos puros.

2. Solubilidad de compuestos iónicos poco solubles

La **solubilidad de una sustancia** es la máxima cantidad de la misma que puede disolverse en un determinado volumen (o masa) de disolvente o disolución a una temperatura determinada, y corresponde a la concentración de la disolución saturada.

Los casos más interesantes son las **disoluciones acuosas**. La solubilidad de una sustancia en agua, a una temperatura dada, es un valor constante y característico de cada sustancia. Se mide generalmente en moles o gramos de sólido disuelto por litro de disolvente (mol/litro o gramos/litro). Por ejemplo, la solubilidad de la sal común (cloruro de sodio) es muy alta, de 359 gramos por litro de agua, de manera que el volumen de la disolución formada es mucho mayor de un litro al disolver los 359 g de sal.

Sin embargo, como vas a tratar sustancias poco solubles, al añadir una cantidad de sólido muy pequeña a un litro de agua, disolviéndose todo el sólido, el volumen de la disolución casi no varía, y sigue siendo prácticamente de un litro. Por esta razón, son equivalentes las medidas de solubilidad por litro de disolvente o por litro de disolución, con la ventaja en este último caso de que ya es una medida de concentración (moles de sólido disueltos por litro de disolución).

Fíjate en la imagen. Al disolver sustancia, los iones se separan y se reparten por la disolución. Pero llega un momento en que ya no se disuelve más sólido, la disolución se satura y los cristales sin disolver

precipitan al fondo del recipiente. Fíjate en que los iones son los mismos en el sólido y en la disolución.

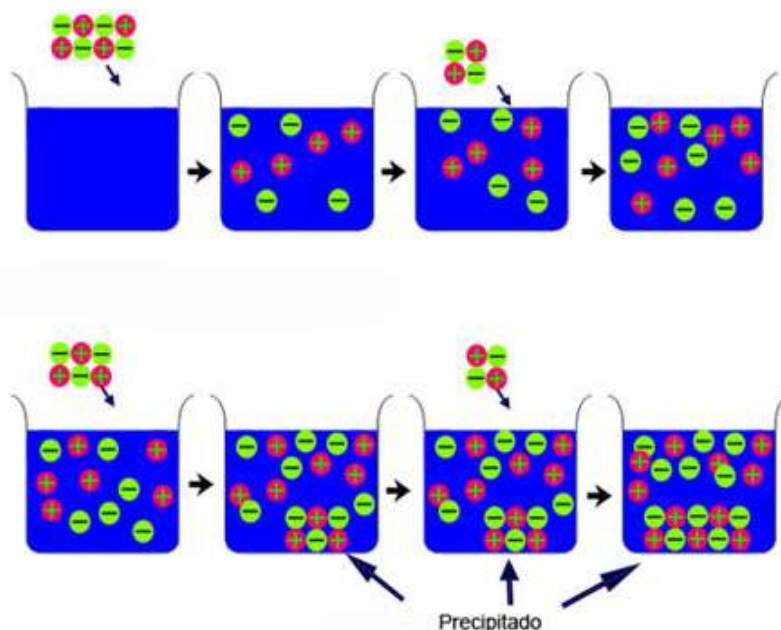
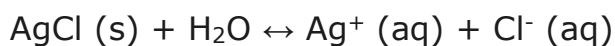


Imagen de [Romary](#), Creative commons

Un ejemplo típico de estas últimas sales lo constituye el cloruro de plata, AgCl. Cuando esta sal se añade al agua no se disuelve una cantidad apreciable de sólido. Una vez se alcanza el equilibrio entre el AgCl sólido y sus iones en disolución acuosa se dice que la disolución está saturada:



Vas a estudiar sustancias poco o muy poco solubles; es decir, al añadirlas a agua, la disolución se satura rápidamente, y no se disuelve más sólido. En realidad, se alcanza un estado de equilibrio entre los iones disueltos y los que quedan sin disolver en el sólido: existe un equilibrio dinámico, de modo que tantos iones como se disuelven por unidad de tiempo vuelven a precipitar, transformándose de nuevo en sólido; por tanto, la cantidad de iones por unidad de volumen de disolución permanece constante. En la animación se muestran todos estos aspectos.

Sustancias poco solubles o muy solubles

Solamente vas a tener en cuenta la solubilidad de sales, hidróxidos y óxidos poco solubles. En todos los casos, se trata de compuestos iónicos, cuyo mecanismo de disolución en agua ya has visto al estudiar las propiedades de las sustancias.

Una sustancia se considera soluble si se puede preparar una disolución a 25 °C con una concentración mayor de 0,1 mol/L sin que aparezca precipitado; es poco soluble si su concentración en disolución está entre 10^{-3} y 0,1 mol/L, y se considera muy poco soluble (o insoluble, aunque realmente todas las sustancias se disuelven algo) si su concentración en disolución es menor de 10^{-3} mol/L.

Es interesante tener una idea sobre la solubilidad de las sustancias con vistas a disponer de reactivos solubles en el laboratorio. Por ejemplo, si nos interesa poder preparar disoluciones de iones cloruro (Cl^-), lo más sencillo es disponer de cloruro de sodio (NaCl), muy soluble y barato. En la tabla puedes ver la solubilidad de algunas sustancias.

Anión	Catión	Solubilidad
Todos	Alcalinos	Solubles
NO_3^-	Casi todos	Solubles
Cl^-	Ag^+ , Pb^{2+}	Insolubles
	Resto	Solubles
SO_4^{2-}	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}	Insolubles
	Resto	Solubles
S^{2-}	Alcalinotérreos	Solubles
	Resto	Insolubles

2.1 La constante de solubilidad

Siendo rigurosos, no se puede decir que una sal sea completamente insoluble. Aún en las sustancias menos solubles, existe un equilibrio entre la sustancia sólida sin disolver y sus iones en disolución.

Así, por ejemplo, si disuelves una sal poco soluble como el AgCl en agua, se establecerá el siguiente equilibrio: $\text{AgCl (s)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$. En las llamadas sales insolubles, este equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la izquierda, pero existen unas concentraciones (aunque muy pequeñas) de iones Ag^+ y Cl^- , que deben cumplir con la ley del equilibrio químico, esto es:

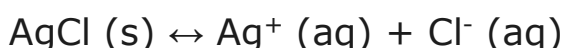
$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})] [\text{Cl}^-(\text{aq})]}{[\text{AgCl}(\text{s})] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Como la concentración de la sal sólida sin disolver es constante y la del agua en disoluciones diluidas como la presente también, se puede escribir que:

$$K_c [\text{AgCl (s)}] [\text{H}_2\text{O}] = K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

donde **K_s** es la llamada **constante de solubilidad** o producto de solubilidad.

Por esta razón no se escribe nunca el agua como reactivo:



La expresión de K_s depende de la estequiometría del compuesto: no es lo mismo que se forme un catión y un anión, que se formen dos y uno, etc. En la tabla puedes ver algunos ejemplos, en los que s es la solubilidad de la sustancia en mol/L.

Equilibrio de solubilidad	Expresión de K_s	Relación entre K_s y s
$\text{AgBr (s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{Br}^- \text{ (aq)}$	$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$	$K_s = s \cdot s = s^2$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (s)} \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{CrO}_4^{2-} \text{ (aq)}$	$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$	$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$
$\text{Cu(OH)}_2 \text{ (s)} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{OH}^- \text{ (aq)}$	$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$K_s = s (2s)^2 = 4s^3$
$\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} \text{ (aq)} + 3 \text{OH}^- \text{ (aq)}$	$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$	$K_s = s (3s)^3 = 27s^4$

Importante

Determinación de solubilidades y constantes de solubilidad

Teniendo el dato de K_s puedes conocer la solubilidad de la sustancia y, al revés, conociendo la solubilidad (expresada como concentración) puedes calcular K_s .

2.2 Producto iónico y solubilidad

Producto iónico y solubilidad

De forma similar a como viste en los gases, se define el **producto iónico, Q**, como el producto de las concentraciones de los iones presentes en una disolución dada, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Esta expresión del producto iónico Q , es igual a la de la constante de solubilidad, K_s , pero con las concentraciones que hay en un instante concreto, no necesariamente en el estado equilibrio.

Por tanto, comparando los valores de Q y K_s podrás predecir el comportamiento de la disolución: si está en equilibrio, si se puede disolver más sustancia, etc.

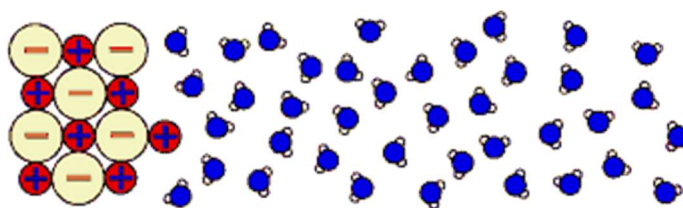
Importante

$Q < K_s$	La disolución no está saturada y puede disolverse más sólido: es la condición necesaria para que una sal se disuelva.
$Q = K_s$	La disolución está saturada: el sistema está en equilibrio y no se puede disolver más sal.
$Q > K_s$	La disolución está sobresaturada y el exceso de sal disuelta formará sólido hasta que $Q = K_s$. Es la condición necesaria para que una sustancia precipite.

2.3 Termodinámica de los equilibrios de solubilidad

Como en todo proceso, hay dos factores que influyen en la posibilidad termodinámica de la disolución de sólidos iónicos: ΔH (variación energética) y ΔS (variación entrópica).

Al estudiar el enlace químico y las propiedades de las sustancias ya viste el mecanismo de disolución de los compuestos iónicos, y



Simulación de elaboración propia

cómo se destruyen las redes iónicas debido a las interacciones entre los iones y el disolvente. Como estás tratando con sustancias poco solubles, significa que su energía de red es alta, y resulta difícil romper la estructura cristalina.

Desde el punto de vista energético, casi todos los procesos de disolución de sustancias iónicas son endotérmicos ($\Delta H > 0$). Es decir, hay un aumento de energía química a costa de la disminución de la energía térmica: los iones hidratados tienen mayor energía que los iones en la red, como consecuencia de que las interacciones ion-ion existentes en la red son mayores que las interacciones ion-dipolo del agua en la disolución.

En cuanto a ΔS , en el proceso de disolución siempre se produce un aumento de desorden, ya que los iones hidratados están más "libres" que los iones en la red. Por tanto ΔS , siempre es positiva.

La posibilidad termodinámica de realización de un proceso viene dada por ΔG , siendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, de forma que cuanto más negativa es ΔG , más desplazado está el proceso en el sentido de formación de iones hidratados. Si ΔG es positiva, la tendencia del proceso es hacia la formación de iones en el cristal.

Si una sustancia es muy soluble, significa que $\Delta G < 0$. Por tanto $\Delta H < T\Delta S$, ya que ambas magnitudes termodinámicas son positivas: cuanto menor sea la energía de red (las interacciones ion-ion) y mayores sean las interacciones ión-dipolo del agua, menos positiva (o incluso negativa) será ΔH , favoreciéndose la disolución.

Si una sustancia es muy poco soluble, quiere decir que $\Delta H > T\Delta S$, y el equilibrio está muy desplazado a la izquierda (el efecto entrópico no compensa al entálpico).

[Video UEL](#), Uso educativo

Efecto de la temperatura en el desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

Si la mayoría de las reacciones de disolución son endotérmicas, significa que al aumentar la temperatura se mejora la solubilidad de las sustancias: al aumentar la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido endotérmico, que precisamente es el de disolución del sólido.

Observa el vídeo, en el que se ve cómo forma el precipitado amarillo de PbI_2 (s) y cómo se disuelve totalmente al calentar. Al dejar enfriar la disolución, se ve cómo vuelve a precipitar. El efecto de "lluvia de oro" producido resulta muy característico y espectacular.



Importante

Valores de la constante de solubilidad

Cuanto menos espontáneo sea el proceso de disolución, menos sustancia se disolverá y menor será el valor de K_s . Hay valores muy pequeños de K_s , del orden de 10^{-50} .

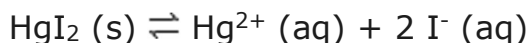
3. Reacciones de precipitación

¿Qué sucede cuando se mezclan dos disoluciones que contienen iones que forman un compuesto iónico poco soluble? Por ejemplo, al mezclar

disoluciones de HgCl_2 y de NaI , siendo ambas sustancias muy solubles, están presentes en la misma disolución los iones Hg^{2+} y I^- .

Al verter una disolución sobre la otra, se observa la rápida formación de un producto insoluble de color naranja. Este sólido es yoduro de mercurio (II), HgI_2 , y se dice de él que es un precipitado. En la disolución permanecen los iones NO_3^- (aq) y K^+ (aq), que son espectadores al no intervenir en la precipitación.

En este caso, el sistema en equilibrio es



Fíjate en que ahora se trata de estudiar el proceso hacia la izquierda, la formación del sólido a partir de los iones en la disolución.

¿Qué condiciones deben cumplirse para que se forme HgI_2 , esa sustancia naranja muy poco soluble? No siempre que se mezclan las disoluciones se forma el precipitado: para que aparezca el sólido, las concentraciones de los iones que lo van a formar deben superar el nivel permitido por la K_s del compuesto insoluble, es decir, **Q debe ser mayor que K_s** .

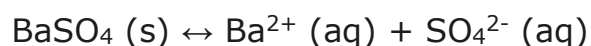
Debes tener en cuenta que en el proceso de mezcla se produce un efecto de dilución de los iones: si mezclas volúmenes iguales de dos disoluciones, sus concentraciones respectivas pasan a ser la mitad por el efecto de dilución.

4. Desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

En muchas ocasiones hay que disolver una sustancia en un medio que ya contiene otras sustancias disueltas. Si en el medio existe algún ion de los que intervienen en el equilibrio de solubilidad de la sustancia que se quiere disolver, su solubilidad se verá alterada. Es lo que se llama **efecto del ion común**.

También ocurre el efecto del ion común cuando a una disolución que se encuentra en el límite de saturación de una sustancia poco soluble, sin que todavía haya aparecido precipitado, se le añade una sustancia soluble que origina un ion común con la sustancia anterior. El equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de disminuir la concentración del ion común, produciéndose un precipitado de la sal poco soluble.

Por ejemplo si a una disolución de sulfato de bario (muy poco soluble) que se encuentra en el límite de saturación se le añade Na_2SO_4 o BaCl_2 , sólidos o en disolución, se produce un precipitado de BaSO_4 (s), ya que al aumentar la concentración de SO_4^{2-} o Ba^{2+} (iones comunes), el equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de formación de precipitado. Por supuesto, si ya hubiese precipitado de BaSO_4 se observaría que su cantidad aumentaba.



En resumen, **por efecto de ión común disminuye la solubilidad de las sustancias.**

5. Aplicaciones en el laboratorio

1. Separación de iones

Si en una disolución hay varios iones, se pueden separar haciendo precipitar alguno de sus compuestos poco solubles.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra el procedimiento para separar tres iones que están presentes en la misma disolución.

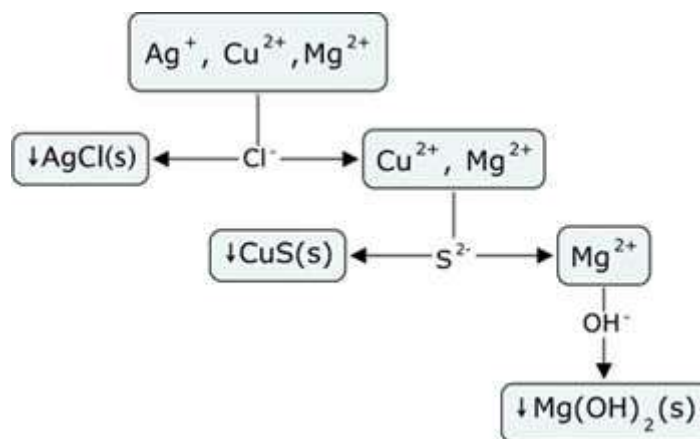


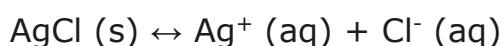
Imagen de elaboración propia

Hay que diseñar un procedimiento para que al añadir un reactivo se forme precipitado de uno de ellos, que se separa por filtración, y los otros iones permanezcan en disolución. Se repite el proceso hasta separar todos los iones.

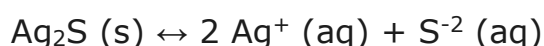
En primer lugar se añade Cl^- , precipitando AgCl , que es el único cloruro insoluble. Después de filtrar, a la disolución resultante se le añade S^{2-} , con lo que precipita el CuS . Este precipitado se filtra, quedando en disolución iones Mg^{2+} , que se pueden precipitar en forma de hidróxido al añadir OH^- .

2. Efecto salino

Cuando a una disolución de iones Ag^+ se le añade disolución de iones Cl^- , se forma un precipitado blanco de AgCl , que tiene una K_s de $1,8 \cdot 10^{-10}$, estableciéndose el equilibrio:



Si posteriormente se añade disolución de iones S^{2-} (Na_2S , por ejemplo), se forma Ag_2S , precipitado de color negro, que como tiene una K_s de $6 \cdot 10^{-30}$ es mucho más insoluble que el AgCl , estableciéndose el equilibrio:



Como este segundo equilibrio se desplaza a la izquierda al formarse precipitado de Ag_2S , desaparecen de la disolución los iones Ag^+ ; por tanto, el primer equilibrio se desplaza a la derecha para formarlos. En resumen, se **redisuelve** el precipitado de AgCl blanco para formarse uno de Ag_2S negro.

En resumen, **por efecto salino desaparece un precipitado para formarse otro más insoluble.**

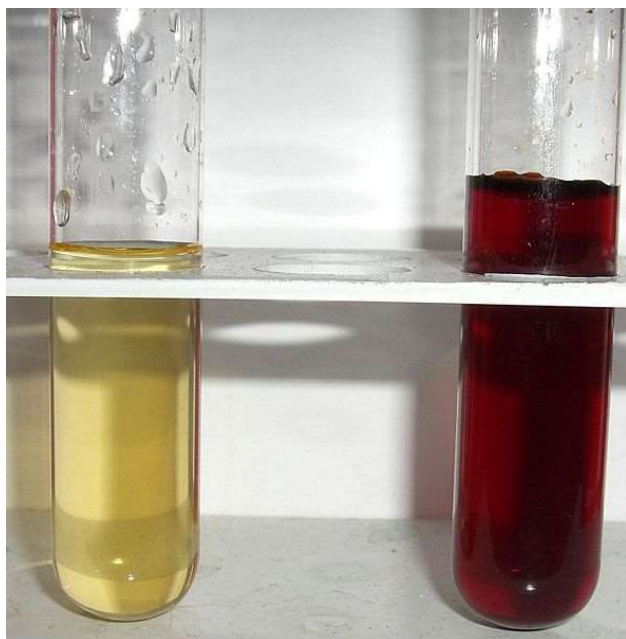


Imagen de [Siegert](#), Dominio público

3. Identificación de iones

Hay algunos precipitados que tienen una coloración característica que permiten identificar la presencia de los iones que los forman. Por ejemplo, como ya sabes, el PbI_2 es de color amarillo canario; si se quiere saber si en una disolución hay iones Pb^{2+} , se toma una muestra en un tubo de ensayo y se le añade unas gotas de disolución de I^- : si se forma precipitado, la identificación es positiva.

También se puede identificar la presencia de iones I^- añadiendo Pb^{2+} .

Otro método de identificación de iones en disolución es la formación de iones complejos. Se trata de compuestos en los que un ión está unido a un conjunto de iones o moléculas, como es el caso del FeSCN^{2+} , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_4^+$ o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$. La mayoría son muy solubles y tienen colores característicos; en la imagen puedes ver el color rojo sangre del FeSCN^{2+} en comparación con el color producido por los iones Fe^{3+} que lo forman.

Precisamente se utilizan esos colores para identificar iones: si a una disolución en la que se quiere investigar la presencia de iones Fe^{3+} se le añade unas gotas de disolución de SCN^- y toma color rojo sangre, se puede asegurar que hay iones Fe^{3+} , ya que son los únicos que producen esa coloración.

6. Aplicaciones en el entorno

1. Protección de monumentos de mármol

Los monumentos levantados en Grecia y Roma han pervivido hasta 2000 e incluso más años sin más daños que los ocasionados por la incultura, así como por el mero aprovechamiento de los materiales como elementos de construcción.



Imagen de [Alexander](#), Creative commons

Sin embargo, en los últimos 50 años los daños se han acelerado notablemente debido a un efecto potenciado por la actividad humana: la lluvia ácida.

El azufre que contienen muchos combustibles produce SO_3 , que con el vapor de agua atmosférico da lugar a H_2SO_4 , es decir, a lluvia ácida.

Cuando llueve, el CaCO_3 que forma el mármol se transforma en CaSO_4 en la superficie del monumento, y como el sulfato de calcio es más soluble que el carbonato, el efecto de la lluvia es mayor, y el monumento se deteriora más deprisa.

En muchos monumentos de mármol se hace un tratamiento con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y urea, de forma que la superficie del monumento queda recubierta por una fina capa de BaCO_3 , sólido con el mismo aspecto que el mármol y prácticamente la misma solubilidad. Sin embargo, por efecto de la lluvia ácida se transforma en BaSO_4 , que tiene una constante de solubilidad de $1,1 \cdot 10^{-10}$, mientras que la del CaSO_4 que se forma sin el tratamiento es de $9,1 \cdot 10^{-6}$. Es decir, con este tratamiento la lluvia ácida contribuye a proteger el mármol!

2. Eliminación de la dureza de las aguas



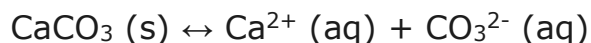
Imagen de [Alkyd](#)
Uso libre

¿Qué significa que un agua es dura? Se trata de agua con un alto contenido en sales, sobre todo de calcio. Se suele considerar dura un agua que tiene disueltos más de 120 mg/L de CaCO_3 .

Se trata de aguas que producen poca espuma con los detergentes, y que en el caso de las aguas minerales suelen tener depósitos blanquecinos en el fondo de la botella.

¿Cómo se puede evitar la formación de sales cálcicas, o bien disolverlas cuando ya se han formado? Una solución es añadir EDTA, una sustancia que forma un

complejo muy estable con los iones calcio. Es decir, si hay carbonato de calcio sólido se establece el equilibrio:



Al añadir EDTA, se une a los iones Ca^{2+} , formando un compuesto complejo soluble. Como la cantidad de Ca^{2+} disminuye, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha para producirlo, [redisolviéndose](#) el precipitado.

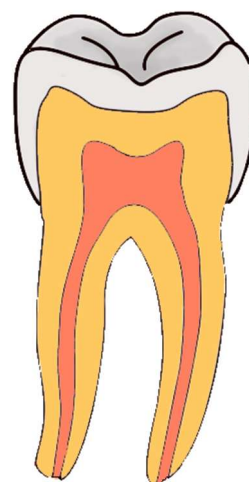
Fíjate en las etiquetas de los suavizantes que se utilizan al lavar la ropa: suelen tener EDTA para evitar la precipitación de sales cálcicas y que las fibras de la ropa se queden rígidas y "rasquen".

3. Caries dental

La caries consiste en el debilitamiento y posterior rotura de la dura capa exterior de las piezas dentales. Para evitar la formación de caries, es necesaria una adecuada higiene bucal, que se suele complementar con tratamientos protectores a base de flúor (administración directa de iones fluoruro o pastas dentífricas que tienen iones fluoruro).

El esmalte dental es hidroxiapatito, de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que por acción de los ácidos se disuelve, dando lugar a caries. La administración de fluoruro produce la sustitución de los iones OH^- por iones F^- , dando lugar a fluorapatito, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, más insoluble que el hidroxiapatito y más resistente a la acción de los ácidos.

En la imagen puedes ver cómo la perforación del esmalte de la parte superior de una muela llega hasta la materia blanda interior, en la que están las raíces nerviosas que al quedar sin protección provocan un dolor intenso, sobre todo frente a cambios de temperatura.



Simulación [ADuran](#)
Creative commons