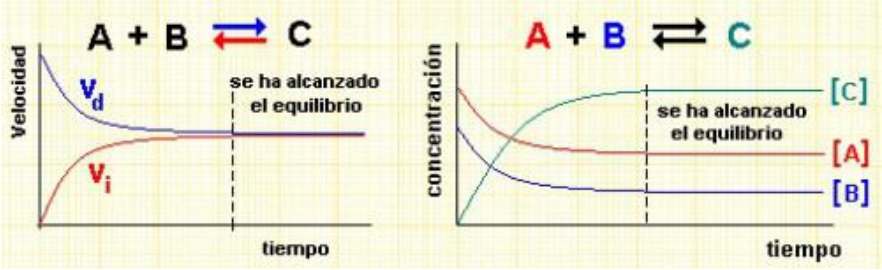
EQUILIBRIO QUÍMICO

1- INTRODUCCIÓN.

Hasta ahora hemos estudiado las reacciones químicas en un solo sentido, tal como una reacción aA + bB → cC + dD, en donde A y B pasan a ser totalmente C y D (siempre que no exista un reactivo en exceso). Sin embargo hay muchísimas reacciones que son reversibles, es decir, del tipo aA + bB ⇌ cC + dD. Son unas reacciones que nunca llegan a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos, los reactivos forman productos y a su vez éstos forman de nuevo reactivos. En estas reacciones se llega a un momento en que no se observan cambios, es decir las cantidades de A, B, C y D permanecen constantes, sin embargo la reacción continúa, por eso se dice que existe un equilibrio dinámico**.**

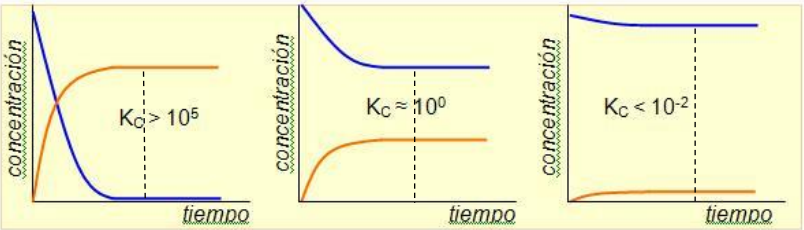
Sea la reacción A + B ⇌ C. Si mezclamos A con B empezarán a reaccionar con una velocidad de reacción V_d (sentido derecha), pero ésta irá disminuyendo a medida que las concentraciones de A y B se van aminorando. Simultáneamente, al principio la velocidad de descomposición de C, será V_i=0 (sentido izquierda) pues aún no hay concentración de C (ver las siguientes gráficas), pero a medida que se va formando C se iniciará una descomposición cuya velocidad V_i irá aumentando al aumentar la concentración de C. En definitiva V_d irá disminuyendo y V_i aumentando has que se igualan.



Fuente imagen: http://slideplayer.es/slide/1727665/

Cuando las concentraciones de las sustancias que intervienen se estabilizan, es decir, se gastan a la misma velocidad que se forman (V_d=V_i), indica que se ha llegado al EQUILIBRIO QUÍMICO como se observa en el siguiente gráfico para la reacción A + B ⇌ C

La forma del gráfico de concentraciones es muy variable, dependiendo del tipo de estequiometria y del valor de la constante de equilibrio que veremos a continuación. Así para una reacción del tipo 2A ⇌ B puede tener los siguientes formatos dependiendo del valor la constante de equilibrio (Kc), lo único que es común a todas es que llegado al equilibrio la gráfica es plana.



La línea discontinua marca el momento en el que se alcanza el equilibrio (cuando ya no se producen variaciones en la concentración.

Fuente imagen: http://www.monografias.com/trabajos73/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico.shtml

2- LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K_C). LEY DE ACCIÓN DE MASAS.

Para una reacción cualquiera del tipo aA + bB ⇌ cC + dD se define la constante de equilibrio (K_C) de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

siendo las concentraciones los valores medidos **en el equilibrio** y cada una está elevada a su coeficiente estequiométrico. Esta ecuación se conoce como *Ley de acción de masas* y fue determinada experimentalmente por Guldberg y Waage en 1864.

Así para la reacción: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ HI_{(g)}$ (*la indicación del estado de agregación de cada uno de los reactivos y productos, es fundamental como luego se explicará*):

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$$

La expresión de K_c depende de cómo se ajuste la reacción. Es decir, si la reacción anterior se hubiera ajustado como: $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ I_2(g) \rightleftharpoons HI\ (g)$, la constante valdría la raíz cuadrada de la anterior ya que:

$$K^{I}_c = \frac{[HI]}{[H_2]^{1/2} \times [I_2]^{1/2}} \qquad \text{es decir } K_c = (K^{I}_c)^2$$

Si planteamos la reacción inversa: $2\ HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ la K^{II}_c será

$$K^{II}_c = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2} \qquad \text{es decir } K_c = 1/K^{II}_c$$

Es decir la Kc de la reacción inversa es la inversa de la Kc de la reacción directa.

Se denomina constante de equilibrio, porque dicho valor es constante (para cada reacción) independientemente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos.

El valor de la constante ***K_c sólo cambia con la temperatura****. Y en la ecuación sólo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución, ya que una sustancia pura en estado sólido o líquido tiene una concentración constante, y por tanto, su valor se incluye directamente en la constante de equilibrio.* Ejemplo, para el caso del agua: $[H_2O] = n/v = (m/Mm)/v$ y si tomamos por ejemplo un litro de agua tendremos que estamos tomando 1000 g de agua, por tanto, $[H_2O] = (m/Mm)/V = (1000/18)/1 = 55{,}6$ M, en definitiva, para líquidos y sólidos puros, su concentración depende solo de su densidad y su masa molecular o atómica (se puede entender mejor si se consulta el apartado 8- EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS de este tema).

- **Comentarios sobre el valor y las unidades de la K_c:**

- Si $K_c >> 1$ significa que la reacción está muy desplazada a la derecha.
- Si $K_c << 1$ significa que la reacción está muy desplazada a la izquierda.
- La expresión de K_c obtenida experimentalmente por Guldberg y Waage puede aparentar que tiene dimensiones $(mol/l)^n$, sin embargo Kc es en realidad una constante que se obtiene aplicando la termodinámica química y cuyo resultado es $\Delta G = -RT\ln K$, y por tanto $K = e^{-\Delta G/RT}$ y en consecuencia K es adimensional.

Veamos un ejemplo de resolución de un ejercicio de equilibrio:

La reacción: $\mathbf{H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}}$ tiene una Kc= 50,2 a 445 ^{0}C . En un recipiente de 3,5 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,15 moles de $H_2(g)$ y 0,15 moles de $I_2(g)$ y se calienta a 445 ^{0}C. Calcule las concentraciones de $H_2(g)$, $I_2(g)$ y HI(g) en el equilibrio.

Solución: Supongamos que reaccionan x moles de H_2, por tanto:

	H_2 +	I_2 ⇌	2HI
Moles iniciales	0,15	0,15	0
Moles reaccionan/forman	**n**	**n**	**2n**
Moles en el equilibrio	**0,15 - n**	**0,15 - n**	**0 + 2n**

En el equilibrio aplicamos: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$

Por tanto:

$$50{,}2 = \frac{\left(\frac{2n}{3{,}5}\right)^2}{\left(\frac{0{,}15-n}{3{,}5}\right)\left(\frac{0{,}15-n}{3{,}5}\right)}$$ que operando queda: $$50{,}2 = \frac{4n^2}{0{,}0225-0{,}3n+n^2}$$

Que desarrollando queda: $46{,}2n^2 - 15{,}1n + 1{,}13 = 0$ y cuyas soluciones son 0,21 y 0,12, pero como solo hay un equilibrio no pueden haber dos soluciones, y precisamente la solución 0,21 es absurda puesto que no puede reaccionar una cantidad superior a la que hay (0,15), por tanto la solución válida es 0,12.

Por tanto, las concentraciones en el equilibrio serán:

$[H_2]$ = $[I_2]$ = (0,15-0,12) / 3,5 = **0,0086 M** **[HI] =** (2 x 0,12) / 3,5 = **0,069 M**

3- GRADO DE DISOCIACIÓN (α).

Se utiliza en aquellas reacciones en las que solo hay un reactivo que se disocia o descompone en dos o más moléculas.

Es la fracción de mol que se disocia (tanto por 1). Si lo multiplicamos por 100 tendremos el % de disociación.

$$\alpha = \frac{moles\ disociados}{moles\ iniciales}$$ **Los moles disociados son los moles del reactivo que han reaccionado.**

EJEMPLO: Sea la reacción: **2A**(g) ⇌ **2B**(g) **+ C**(g) En un recipiente de 5L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 mol de A(g) y 0,2 moles de C(g) y se calienta a 500 ^{0}C y se obtiene que en el equilibrio se ha disociado el 20% de A. Calcular Kc y las concentraciones en el equilibrio.

Solución: **Si se disocia el 20% de A significa que α = 0,2 y por tanto:**

	2A ⇌	2B +	C
Moles iniciales	0,1	0	0,2
Moles reaccionan/forman	0,2x0,1	0,2x0,1	(0,2x0,1) / 2
	0,02	0,02	0,01
Moles equilibrio	**0,1 - 0,02**	**0 + 0,02**	**0,2 + 0,21**
	0,08	**0,02**	**0,21**

Observar que los moles que se forman de C están divididos por dos ya que de 2A (dos moles de A) se obtiene un mol de C, es decir, la mitad. Sin embargo de 2A se obtiene 2B, es decir en igual proporción.

En el equilibrio aplicamos: $$Kc = \frac{[B]^2[C]}{[A]^2}$$

Por tanto: $$Kc = \frac{\left(\frac{0{,}02}{5}\right)^2\left(\frac{0{,}21}{5}\right)}{\left(\frac{0{,}08}{5}\right)^2}$$ que operando queda: **Kc = 2,625*10^{-3}**

Y las concentraciones en el equilibrio serán:

[A] = 0,08/5 = **0,016 M** **[B] =** 0,02/5 = **0,004 M** **[C] =** 0,21/5 = **0,042 M**

4- CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K_P) Y SU RELACIÓN CON K_C.

Para las reacciones en fase gaseosa es mejor usar la expresión K_p, que demostraremos a continuación. Teniendo en cuenta que para una reacción tipo $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ la expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

donde todas las sustancias son gases y que $P_iV=n_i RT \rightarrow P_i = (n_i /V)RT$. Pero como n_i/V es la concentración molar de la sustancia i que escribiremos como $[C_i]$ tenemos que:

$$[C_i] = P_i /RT$$

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = \frac{[Pc/RT]^c \times [P_d/RT]^d}{[Pa/RT]^a \times [P_b/RT]^b} = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \times \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d-a-b)}$$

Si llamamos $K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$ y llamamos $\Delta n = c + d - a - b$

tenemos que: $\boxed{K_p = K_c(RT)^{\Delta n}}$

IMPORTANTE: Δn es moles de productos menos moles de reactivos según la estequiometría de la reacción y sólo teniendo en cuenta los de <u>estado gas</u> (ya que el uso que hemos hecho de PV=nRT es solo válido para gases)

En la reacción: $3 A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(s)$ $\Delta n = 2- 3-1 = - 2$ no se cuenta D por ser sólido.

Si la suma de moles gaseosos de productos es igual a la de moles gaseosos de reactivos Δn será cero y por tanto Kc = Kp.

5- COCIENTE DE REACCIÓN (Q_C).

En una reacción cualquiera: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ se llama cociente de reacción a:

$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Tiene el mismo formato que la K_C pero aquí las concentraciones no son las del equilibrio sino las que se tienen en un momento dado, el corresponde al momento del cálculo de la Q_c:

- Si $Q_c = K_c$ entonces el sistema está en equilibrio.
- Si $Q_c < K_c$ el sistema no está en equilibrio y se desplazará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y simultáneamente disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con K_C.
- Si $Q_c > K_c$ el sistema no está en equilibrio y se desplazará hacia la izquierda, es decir, disminuirán las concentraciones de los productos y simultáneamente aumentarán las de los reactivos hasta que Q se iguale con K_C.

Será equivalente Q_p con K_p

6- MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

Si un sistema se encuentra en equilibrio y se produce una perturbación por:

- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión por variación del volumen.
- Cambio en la temperatura.

el sistema deja de estar en equilibrio y tratará de volver a él.

El principio de ***Le Chatelier*** establece que:

"Si en un equilibrio se introduce una perturbación externa, el sistema evolucionará en el sentido que tienda a contrarrestar dicha perturbación".

- **Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.**

Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración de algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende a un nuevo equilibrio, pero como la constante del nuevo equilibrio es la misma, ocurrirá que la concentración alterada tenderá a disminuir si la hemos aumentado, o tenderá a aumentar si la hemos disminuido, hasta que se vuelva a conseguir el valor de Kc, ello implica que todos los reactivos y productos se verán afectados estequiométricamente. *(Se verá con ejemplos en clase)*

- **Cambio en la presión por variación del volumen**

Variar la presión, por expansión o compresión del volumen, de un recipiente cerrado que contiene un sistema gaseoso en equilibrio, influye en el equilibrio, pero no por la presión en sí, sino por la variación de volumen. Veamos: si sustituimos $[C_i]$ por su equivalente $[\frac{n_i}{V}]$ tenemos que:

$$\mathbf{K}_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = \mathbf{K}_c = \frac{[\frac{n_c}{V}]^c \times [\frac{n_d}{V}]^d}{[\frac{n_a}{V}]^a \times [\frac{n_b}{V}]^b} = \frac{[n_c]^c \times [n_d]^d}{[n_a]^a \times [n_b]^b} \times \boldsymbol{V}^{(\boldsymbol{a+b-c-d})} = \frac{[n_c]^c \times [n_d]^d}{[n_a]^a \times [n_b]^b} \times \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{V}^{\Delta n}}$$

Al variar el volumen por cambio de presión, los moles en el recipiente no cambian, pero si cambia el volumen V y por tanto la Kc parece cambiar, pero como Kc sólo cambia con la temperatura significa que los moles de numerador y denominador deben cambiar para reajustarse con el nuevo valor de V. En definitiva:

- Si el volumen disminuye, el equilibrio se desplaza en el sentido de dar menos moles de gas (menos volumen a ocupar), así para la reacción

- Si el volumen aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido que da lugar a más moles de gas (para ocupar más volumen).

Ej: $2A_{(g)} + 2B_{(l)} \rightleftharpoons C_{(g)} + 2D_{(g)}$ Si comprimo (disminuye V) se desplaza a la izquierda porque hay dos moles de gas (2A) y a la derecha hay tres moles de gas (C y 2D).

¡Atención!: Los sólidos y líquidos (incluidas las disoluciones) apenas cambian de volumen por variación de la presión, por lo que, si en una reacción no interviene ningún gas, estos cambios no afectarán al equilibrio, como tampoco se verá afectado si hay igual cantidad de moles gaseosos de reactivos como de productos.

- ¿Qué ocurre si se inyecta un gas en un sistema cerrado que está en equilibrio?

Se pueden plantear tres situaciones diferentes:

- Si el gas inyectado es *inerte* (no reacciona con los reactivos ni los productos) y se hace en un recipiente cerrado (volumen constante) provocará un aumento de la presión, ya que habrá más moles en un mismo volumen, y como no es la presión sino la variación de volumen lo que afecta al equilibrio, tenemos que no ocurrirá nada al permanecer el volumen cte.

- Si el gas inyectado es *inerte* (no reacciona con los reactivos ni los productos) y se hace en un recipiente expansible (presión constante) provocará un aumento del volumen lo cual afectará al equilibrio, desplazándolo en el sentido que da lugar a más moles de gas (para ocupar más volumen).

- Si el gas reacciona con algún reactivo o producto nos encontramos con nuevas reacciones y por tanto con otro equilibrio.

- Cambio en la temperatura.

Al aumentar *T* en una reacción exotérmica (las que eliminan calor) vamos en contra de ella, por lo tanto el sistema tiende a contrarrestar este efecto y por tanto se desplaza en el sentido endotérmico (el que se ve favorecido por el aumento de T) es decir en el sentido contrario (izquierda).

Iguales razonamientos se harán con disminuir T en exotérmicas y con aumentar o disminuir T en endotérmicas.

- Efecto del catalizador.

Los catalizadores, ya sean positivos o negativos (venenos de reacción o inhibidores) alteran la velocidad de reacción tanto en un sentido como en otro, por lo tanto, no afectan al resultado de la constante de equilibrio. Lo único que puede ocurrir es que se alcance el equilibrio más rápido (o más lentamente).

7- IMPORTANCIA DEL EQUILIBRIO QUÏMICO EN PROCESOS INDUSTRIALES.

Conocer las condiciones que favorecen mejor el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto es de enorme importancia en la industria, ya que estas buscan el máximo rendimiento al menor coste.

Un ejemplo típico es la síntesis de Haber (o Haber-Bosch) para la formación de amoniaco a partir de la reacción $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, reacción que es exotérmica pero muy lenta a bajas temperaturas. Atendiendo al principio de Le Chatelier, la formación de amoniaco está favorecida por altas presiones (al haber menos moles gaseosos de productos que de reactivos) y por una baja temperatura, al ser exotérmica. Por ello esta reacción se debe llevar a cabo a una temperatura que no sea baja, por su baja velocidad de reacción, ni muy alta por ser exotérmica, y que la presión sea alta, pero no excesivamente, pues implica un mayor coste (de energía y de equipos que trabajen a altas presiones). Por ello se llega a un compromiso de optimización de temperatura y presión de unas 500 atm y 500 ºC, a la vez que para favorecer la velocidad de reacción se emplean catalizadores de hierro y óxido de aluminio.

8- EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

Reacción homogénea es cuando los reactivos y los productos se encuentran en el mismo estado físico. Heterogénea será cuando alguna de las sustancias esté en un estado distinto.

Por ejemplo, la reacción: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ es un equilibrio heterogéneo ya que hay sólidos y gases.

Aplicando la ley de acción de masas se cumplirá que:

$$\frac{[CaO] \times [CO_2]}{[CaCO_3]} = K(\text{constante})$$

Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, las concentraciones de las sustancias sólidas $CaCO_3$ y CaO son constantes.. Por ello la K_C ya incluirá los valores de esas concentraciones constantes, por tanto, tendremos que la constante del equilibrio anterior será:

$K_c = [CO_2]$ y también $K_P = P_{CO2}$

La concentración de un sólido o líquido puro es siempre constante, así, la concentración en cobre de trozo grueso y grande de cobre puro es igual que la de una pequeña pieza de cobre puro, ya que siempre habrá la misma cantidad de cobre por unidad de volumen, es decir, la misma concentración (la cual depende de la densidad del sólido o líquido puro).

Un caso interesante de equilibrio a distintas temperaturas es:

A 1000 ºC $H_{2(g)} + S_{(g)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$ $K_c = [H_2S] / [H_2][S]$

A 200 ºC $H_{2(g)} + S_{(l)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$ $K'_c = [H_2S] / [H_2]$

A -70 ºC $H_{2(g)} + S_{(s)} \rightleftharpoons H_2S_{(l)}$ $K''_c = 1 / [H_2]$

Como vemos Kc cambia con la temperatura, pero hay que tener en cuenta dos cosas, la primera es que Kc siempre cambia de valor con la temperatura, y la segunda es que en este caso la Kc cambia también de expresión, al cambiar el estado de los reactivos y productos

¡Cuidado!: *En la K_C de la ley de acción de masas sólo aparecen las concentraciones de gases y sustancias en disolución (indicado por ac o aq), mientras que en la expresión de K_P solo aparecen las presiones parciales únicamente de las sustancias gaseosas.*

9- REACCIONES DE PRECIPITACIÓN Y SOLUBILIZACIÓN.

Son reacciones heterogéneas donde hay un equilibrio sólido-líquido.

La fase sólida contiene una sustancia poco soluble (en general son sales, hidróxidos u óxidos). En la fase líquida tenemos los iones producidos por la disolución de parte de la sustancia sólida en cuestión, y la fase sólida es la red cristalina de esa sustancia que ya no se puede disolver (disolución saturada)

Solubilidad.

Se define solubilidad (S) de una sustancia como la máxima cantidad de esa sustancia (soluto) que se puede disolver en una cantidad determinada de disolvente a una determinada temperatura, es en consecuencia una disolución saturada. Se expresa como la máxima cantidad de gramos de soluto disueltos por cada 100 ml de disolvente, pero también se puede expresar, entre otras formas, como gramos de soluto disueltos por litro de disolución o moles**/**litro disolución, ésta última, es decir la molaridad, es la empleada en los cálculos de equilibrio de solubilidad.

La solubilidad depende de:

-**La temperatura.** A mayor temperatura mayor solubilidad ya que a mayor T los iones tienen mayor energía y pueden romper las uniones entre los iones que forman el cristal (hay raros casos en que la solubilidad disminuye con la temperatura, debido a cambios en la estructura cristalina).

-**Energía reticular.** La energía reticular (se verá en el tema de enlace químico) es la energía que mantiene unida la red cristalina, por tanto, a mayor Er mayor dificultad para disolverse.

-**La entropía.** Al disolverse una sustancial aumenta el desorden (entropía) por lo que, aunque la disolución no esté favorecida energéticamente (casos exotérmicos) ésta puede llegar a producirse si la energía libre de Gibbs es negativa: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

14- CONSTANTE DE SOLUBILIDAD K_S (O PRODUCTO DE SOLUBILIDAD P_s o K_{ps}).

Sea un electrolito del tipo A_aB_b. Su equilibrio de solubilidad estará representado por:

	$A_aB_{b(s)}$	$\rightleftharpoons a\ A^{b+}_{(ac)}$	$+\ b\ B^{a-}_{(ac)}$	*(ac) o (aq) indica que está en disolución acuosa*
Conc. Inicial	C	0	0	
Conc. en equil.	C	a·s	b·s	*siendo S la concentración que se disuelve*

Observar que la concentración de $A_aB_{b(s)}$ inicial es C, y en el equilíbrio también es C, ya que al ser un sólido su concentración permanece constante, independientemente de la cantidad existente (como ya se ha comentado, un trozo grande de hierro puro tiene la misma concentración en Fe que un trozo pequeño.

Aplicando la ley de acción de masas (constante de equilibrio):

$$\mathbf{K}_c = \frac{[A^{b+}]^a \times [B^{a-}]^b}{[A_aB_b]} \rightarrow K_s = [a \cdot s]^a \times [b \cdot s]^b$$

Como se observa, el denominador $[A_aB_b]$ desaparece, ya que es la concentración de un sólido y por tanto, al ser su valor constante, se incluye (multiplica) en el valor de la Kc que pasa a denominarse Ks (cte. de solubilidad) o también Ps (producto de solubilidad) o K_{Ps}.

De aquí podríamos deducir la fórmula para calcular la solubilidad: $s = \sqrt[a+b]{\frac{K_S}{a^a b^b}}$

Pero no es necesario memorizar fórmulas, es mejor aprender el mecanismo de resolución con ejemplos, en los que se aplica la misma mecánica que en los ejercicios de equilibrio.,

Veámoslo con ejemplos:

- **Calcular la solubilidad del hidróxido de zinc sabiendo que su constante de solubilidad (o producto de solubilidad Ps) es Ks = 4,5•10^{-17}**

	$Zn(OH)_2$ (s)	$\rightleftharpoons Zn^{+2}$ (aq)	$+\ 2\ OH^-$ (aq)
inicial	C	-	-
equilibrio	C	s	2s

RECUERDA

C es cualquier cantidad que se pretende disolver y s es la cantidad máxima que realmente se disuelve (s=solubilidad molar) y la concentración C del sólido inicial es igual a la concentración C final puesto que cualquier cantidad de un sólido (o líquido) puro siempre tiene la misma concentración y su valor está incluido en la constante de solubilidad Ks (o Kps o Ps).

Kps = $[Zn^{+2}]\cdot[OH^-]^2$ => $4{,}5\cdot10^{-17} = s.(2s)^2$ → 4,5•10-17 = $4s^3$ => **s = 2,24•10^{-6} mol/L**

En muchas ocasiones se suele pedir la solubilidad en g/l (ya que es más fácil interpretar mentalmente el valor de la solubilidad en g/l que en moles/l), para ello realizaremos la siguiente operación:

Como $M = \frac{\frac{m}{Mm}}{l}$ → $M \times Mm = \frac{g}{l}$ por tanto como la Mm del $Zn(OH)_2$ es 99,4 tendremos que:

$99,4 * 2,24 \cdot 10^{-6}$ = **$2,23 * 10^{-4}$ g/l** (sólo 0,2 miligramos en un litro de agua)

Veamos ahora el problema inverso.

- **Calcular la Ks (Kps o Ps) del $Zn(OH)_2$ sabiendo que su solubilidad es:**
  a) $2,24 \cdot 10^{-6}$ mol/L.
  b) $2,23 * 10^{-4}$ g/l.

a)

	$Zn(OH)_2$ (s)	⇌ Zn^{+2} (aq)	+ 2 OH^- (aq)
inicial	C	0	0
equilibrio	C	s	2s

$Kps = [Zn^{+2}] \cdot [OH^-]^2$ => $Ks = s.(2s)^2$ → $Ks = 4s^3 = 4(\mathbf{2,24 \cdot 10^{-6}})^3$ => **$Ks = 4,5 \cdot 10^{-17}$**

b) Previamente debemos convertir los g/l a mol/litro:

$M \times Mm = \frac{g}{l}$ → $M \times 99,4 = 2,23 * 10^{-4}$ → $M = 2,24 \cdot 10^{-6}$ que es el valor de la molaridad empleada en el apartado a) y por tanto la Ks dará el mismo valor: **$Ks = 4,5 \cdot 10^{-17}$**

- **Efecto del ion común.**

Sea una disolución saturada de un electrolito AB:

$$AB_{(s)} <=> A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$$

Si añadimos otra disolución que aporta un ion común, el A^+ o el B^-, el equilibrio se desplazará para disminuir la concentración de los iones (principio de Le Chatelier), hasta que estas concentraciones satisfagan los K_{ps}. Por lo tanto, se formará un precipitado de AB con la cantidad de iones A^+ y B^- necesarios (sobrantes). Esto se conoce como efecto del ion común.

Veamos un ejemplo:

Sabiendo que para el AgCl la $K_S = 1,7 \times 10^{-10}$, Calcular la solubilidad del AgCl en:
a) Agua pura (no hay ión común)
b) En una disolución 0,01 M de NaCl (aquí hay ión común, el Cl^-)

a)

	AgCl(s)	⇆ $Ag_{(ac)}^+$	+ $Cl_{(ac)}^-$
inicial	C	0	0
equilibrio	C	s	s

$$K_S = [Ag^+][Cl^-] = 1,7 \times 10^{-10} = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como $Mm_{AgCl} = 143,5$ y Molaridad x Mm = gramos/l → $1,3 \times 10^{-5} \times 143,5 =$ **$1,87 \cdot 10^{-3}$ g/l**

b) La disolución 0,01 M de NaCl significa:

	$NaCl(s)$	$\leftrightarrows$ $Na_{(ac)}^+$	$+ Cl_{(ac)}^-$
inicial	*0,01*	*0*	*0*
equilibrio	*0*	*0,01*	*0,01*

Observa que en el equilibrio (disolución) no hay NaCl(s) ya que todo está disuelto (el enunciado b) dice <u>disolución</u> *0,1 M de NaCl*

y por tanto al disolver el AgCl en el Nacl disuelto tenemos

	$AgCl(s)$	$\leftrightarrows$ $Ag_{(ac)}^+$	$+ Cl_{(ac)}^-$
inicial	C	0	**0,01**
equilibrio	C	**s**	**0,01 + s**

$$K_S = [Ag^+][Cl^-] = 1,7 \times 10^{-10} = s\cdot(s + 0,01) = s^2 + 0,01s \Rightarrow s^2 + 0,01s - 1,7 \times 10^{-10} = 0$$

Que resolviendo => $s = 1,7\times10^{-8}$ M (se puede resolver sin tener que aplicar la ecuación de 2º grado suponiendo que $s + 0,01 \approx 0,01$ ya que la s es muy pequeña incluso en el caso de disolverlo en agua pura que era $1,3\times10^{-5}$)

Molaridad x Mm = gramos/l → $1,7\times10^{-8} \times 143,5 =$ **$2,44\cdot10^{-6}$ g/l**

Como vemos, ahora la solubilidad es mucho menor, debido a la influencia del ion común (el Cl^-).

Veamos otro ejemplo:

Mezclamos volúmenes iguales de $Pb(NO_3)_2$ 0,2 M y KI 0,3M. ¿Se formará precipitado de PbI_2? Dato: Ks de $PbI_2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$

Primero debemos darnos cuenta de que las concentraciones de las disoluciones mezclada se reducen a la mitad ya que el volumen se duplica, es decir, serán 0,1 y 0,15 M respectivamente

	$Pb(NO_3)_2$	$\rightleftharpoons Pb^{2+}$	$+ 2NO_3^-$
inicial	0,1	0	0
equilibrio	0	0,1	0,2

En el equilibrio de la disolución del $Pb(NO_3)_2$ (antes de mezclarlo con el KI) su concentración es cero ya que está todo disuelto, lo mismo ocurre para el KI (antes de mezclarlo con el $Pb(NO_3)_2$)

	KI	$\rightleftharpoons K^+$	$+ I^-$
inicial	0,15	0	0
equilibrio	0	0,15	0,15

Y cuando mezclamos tenemos que para el equilibrio de solubilidad del PbI_2:

	$PbI_{2(s)}$	$\rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)}$	$+ 2I^-_{(aq)}$
Concentraciones		0,1	0,15

$$Q_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

Qs es el equivalente al cociente de reacción visto para la Kc o Kp.

$Q_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$ → $Q_s = (0,1) \cdot (0,15)^2$ → $Q_s = 2,25\cdot10^{-3} > 1,4\cdot10^{-8}$

Como $Q_s > K_s$, deberá disminuir hasta igualarse con Ks, por lo tanto hay precipitación ya que para que disminuyan los iones I^- y Pb^{2+} deben unirse para formar PbI_2 sólido (precipitado).