

## Lectura 7 EQUILIBRIO QUÍMICO.

### 1. Equilibrio en fase gas ( $K_p$ y $K_p$ )

Este tema también lo pueden consultar en:

<https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-equilibrium/equilibrium-constant/a/calculating-equilibrium-constant-kp-using-partial-pressures>

En un sistema donde los reactivos y productos se encuentran en la fase gas, es común expresar la constante de equilibrio en términos de la presión parcial de las sustancias en lugar de usar concentraciones. A final es casi lo mismo, si observas la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT \quad \text{podemos re-arreglarla de otra manera: } P = \frac{nRT}{V} \quad \text{o} \quad P = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

Como  $n/V$  es el número de moles por unidad de volumen (litros en este caso)  $n/V = \text{mol/L} =$  molaridad.

Esto nos permite escribir la constante de equilibrio de un proceso que se lleva a cabo en fase gas de dos formas distintas: una en función de la concentración de las especies presentes (como lo hemos venido haciendo y otra en función de la presión que ejerce cada una de estas especies, lo que se conoce como la **presión parcial** de las sustancias. Para distinguir estas dos constantes (que con frecuencia tienen distinto valor numérico, ya veremos por qué), suele usarse un sub índice:  $K_c$  para la constante que se expresa en términos de las concentraciones y  $K_p$  para la que lo hace en términos de la presión parcial de las especies.

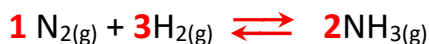
Como mencionamos en lecturas anteriores, la presión total de un sistema no es más que la fuerza que ejercen las partículas sobre las paredes del recipiente (independientemente de la naturaleza química de cada una de ellas), si existen varios tipos de partículas (como en una mezcla producto de un equilibrio químico), La suma de las presiones que ejerce cada tipo de partícula sobre las paredes del recipiente, (lo que se conoce como presión parcial) da como resultado la presión total del sistema. O sea que para una mezcla de gases como la que ocurre en un equilibrio químico de esta naturaleza:

$$P_T = \sum_{i=1}^r P_i \quad \text{donde} \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

Donde  $P_i$  es la presión parcial de  $i$ -ésimo componente de la mezcla. Además como  $\frac{n_i}{V}$  no es otra cosa que la concentración molar de esa especie ( $M_i$ ), entonces:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = P_i = M_i RT \quad \text{o} \quad M_i = \frac{P_i}{RT}$$

Por ejemplo, en el equilibrio (Los coeficientes de la ecuación están resaltados pues serán importantes más adelante):



Podemos escribir la constante de equilibrio como siempre, (nota el subíndice de  $K_{eq}$ ):

$$K_c = \frac{|NH_3|^2}{|N_2|^1 |H_2|^3}$$

Pero:  $|NH_3| = P_{NH_3} / (RT)$   $|N_2| = P_{N_2} / (RT)$  y  $|H_2| = P_{H_2} / (RT)$

Entonces:

$$K_c = \frac{|NH_3|^2}{|N_2|^1 |H_2|^3} = K_c = \frac{(P_{NH_3}/RT)^2}{(P_{N_2}/RT)^1 (P_{H_2}/RT)^3} = \frac{\frac{(P_{NH_3})^2}{(RT)^2}}{\frac{(P_{N_2})^1 (P_{H_2})^3}{(RT)^3}} = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})^1 (P_{H_2})^3} (RT)^{3+1-2}$$

Definiendo  $K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})^1 (P_{H_2})^3}$  entonces, en este caso  $K_c = K_p (RT)^2$

Para un caso general como en la siguiente ecuación



como  $K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$  entonces:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad \text{o} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Solo cuando  $\Delta n = 0$   $K_c = K_p$ , en cualquier otro caso sus valores diferirán (si  $\Delta n > 0$  entonces  $K_p > K_c$  y si  $\Delta n < 0$  entonces  $K_p < K_c$ ).

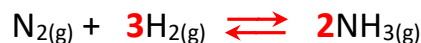
Quizá pienses ¡Qué manía esta de definir dos constantes para la misma cosa (el mismo equilibrio)!

La razón es sencilla, (¡Es un asunto ingenieril!) Al trabajar con gases es mucho más fácil medir la presión que la concentración. Al llenar un reactor con un gas se hace a una presión específica, de ahí que en los procesos en fase gas sea más práctico calcular el equilibrio usando  $K_p$  y no  $K_c$ .

¿Y qué sucede con los balances de materia? En realidad toda balance de materia DEBE hacerse usando moles, como dicta la estequiometría de la reacción (tantos moles de este reaccionan con tantos moles de aquel). Sin embargo si el volumen de reacción es constante ya descubrimos que es posible hacer el balance de materia empleando las concentraciones de las especies. ¿Porqué? Fácil: Si el volumen del proceso es constante, la concentración de todas las especies es directamente proporcional al número de moles de cada especie. Pues claramente en un recipiente cerrado, (en un reactor), la presión parcial de cada una de las especies involucradas también es directamente proporcional a la cantidad de moles de cada especies contenidas en el reactor.

Es decir que los balances de materia pueden también realizarse en términos de la presión parcial de cada especie:

Por ejemplo para la siguiente reacción puede efectuarse el siguiente balance:



Inicial:

2 atm      10 atm

Reacciona:

X              3X

$$K_p = \frac{(2X)^2}{(2-X)(10-3X)^3}$$

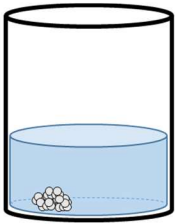
Al equilibrio:

2 - X      10 - 3X              2X

**Ejercicio:** Considera que la reacción anterior se lleva a cabo en un reactor de 0.5L a 300K. después de cargar el reactor con 2 atmósferas de N<sub>2</sub> y 10 atm de H<sub>2</sub>, después de 2 horas se observa que la presión total del sistema ya no varía (alcanzó el equilibrio). Al analizar la muestra de reacción se determina que la presión de amoniaco (NH<sub>3</sub>) en el sistema es de 3.96 atm. ¿Cuánto vale K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> para este equilibrio en estas condiciones? ¿Cuánto vale la presión y la concentración de cada especie al equilibrio? (tip: con el dato del amoniaco te estoy dando el valor de 2X, con esto puedes calcular todo lo demás. *(Los resultados están al final de documento)*)

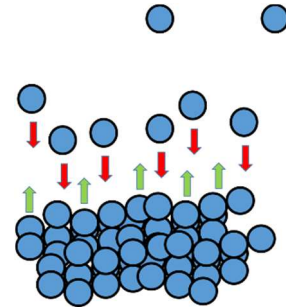
## 2. Equilibrio de solubilidad (K<sub>ps</sub> y pK<sub>ps</sub>)

En toda disolución **saturada** se establece un equilibrio de solubilidad. ¿Qué es y como reconocer una disolución saturada? Estos sistemas los has estudiado desde primer semestre, en tu práctica de solubilidad (si aún la recuerdas):



Soluta sin disolver

Una disolución saturada es aquella en donde, manteniendo la temperatura constante, ya no es posible disolver más soluto. Para que una disolución pueda considerarse en equilibrio DEBE también estar presente la fase sólida. De lo contrario no se establece este equilibrio. En un equilibrio de solubilidad la velocidad de precipitación es la misma que la velocidad de disolución.

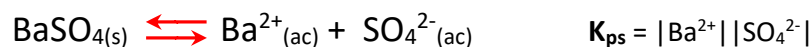


Si no hay soluto (sólido) presente puede darse el caso de que la disolución este insaturada (no hay suficiente soluto disuelto para alcanzar la concentración a la cual debiera precipitar) o también puede ocurrir que la disolución esté sobresaturada (hay mucho más soluto disuelto del que debería). En éste último caso, solo basta una pequeña perturbación en el sistema para que la precipitación ocurra abruptamente.

(Puedes ver este proceso en: [https://www.youtube.com/watch?v=qcpiDBya\\_Nw](https://www.youtube.com/watch?v=qcpiDBya_Nw) o <https://www.youtube.com/watch?v=XSGvy2FPfCw>)

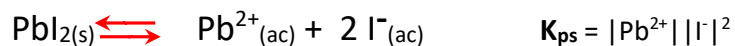
Este fenómeno se utiliza en un dispositivo llamado HOT-PACK que sirve (como su nombre lo indica) para proporcionar calor (sin usar mechero por supuesto) por ejemplo en una torcedura o espasmo muscular. Al precipitar rápidamente el soluto (en particular se usa acetato de sodio) se libera una gran cantidad de calor por lo que la piel que está en contacto con la bolsa que contiene a la disolución se calienta eficazmente.

Las ecuaciones que se derivan del equilibrio de solubilidad son las más fáciles de plantear y resolver, esto se debe a que una de las sustancias que participa está en la fase sólida, y por lo tanto no debe incluirse en la expresión de la constante. En este tipo de equilibrio es muy importante tener en cuenta cuantos iones se generan en la disolución, por ejemplo para el sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>) el proceso se representa por la siguiente ecuación:

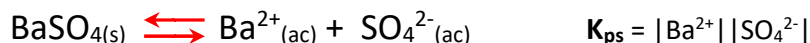


Observa que el soluto no aparece en la constante. El subíndice (ps) significa producto de solubilidad.

Pero en el caso de yoduro de plomo (PbI<sub>2</sub>) el proceso sería representado por:



Considerando los balances de materia correspondientes en ambos casos:

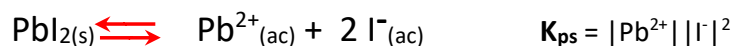


**Inicial:**  $A_{(\text{moles})}$

**Se disuelve:**  $X_{(\text{concentración})}$

**Al equilibrio:**  $X$   $X$   $K_{ps} = (X)(X) = X^2$

Para la otra sal:



**Inicial:**  $A_{(\text{moles})}$

**Se disuelve:**  $X_{(\text{concentración})}$

**Al equilibrio:**  $X$   $2X$   $K_{ps} = (X)(2X)^2 = 4X^3$

Observa que la cantidad al equilibrio del soluto sólido no puede calcularse directamente. Si el equilibrio se establece sabemos que debe haber al menos un poco de sólido remanente en el recipiente y que la solubilidad máxima de esta sal ( $X$  expresada en mol/L) se ha alcanzado pues la disolución está saturada y está al equilibrio, Lo único que podemos calcular del sólido es cuál es la **concentración** que generó al equilibrio, esta concentración **SIEMPRE ES X**. (**nota: X siempre corresponde a la solubilidad molar si es que haces los balances de materia como se ha ilustrado**) ¿Cuánto sólido se disolvió? y ¿Cuánto sólido hay al equilibrio? Recuerda que si el equilibrio se establece debe haber algo de sólido remanente, da lo mismo si es 0.01g, 2g o 10g (pero debe haber algo).

Si conocemos el volumen del recipiente ( $V$ ), con el valor de  $X$  (concentración) podemos calcular los moles de sal disueltos (moles =  $n = X \cdot V$ ) entonces ya conocemos los moles de **SAL** que se disolvieron, por lo que podemos convertirlos a gramos o lo que sea necesario. Por lo que podríamos calcular los moles remanentes (sin disolver) como  $A - n$ . Pero este es un dato que difícilmente se calcula, a menos que se trate de uno de esos malignos problemas inventados por tu profesor (o sea por mí).

¿Qué sucedería para una sal como el fosfato ferroso (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)?



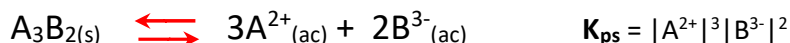
**Inicial:**  $A_{(\text{moles})}$

**Se disuelve:**  $X_{(\text{concentración})}$

**Al equilibrio:**  $3X$   $2X$   $K_{ps} = (3X)^3 (2X)^2 = 108X^5$

**Moles de A disueltos:  $n = X \cdot V$  moles de a remanentes:  $A - n$**

**pK<sub>ps</sub>**: Con frecuencia, las sales en estudio son muy poco solubles, imagina una sal del tipo A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> y que la solubilidad **molar** es 0.001 mol/L ¿Cuál es el valor de K<sub>ps</sub>? Fácil: usando el balance de materia:



**Inicial:** A<sub>(moles)</sub>

**Se disuelve:** X<sub>(concentración)</sub>

**Al equilibrio:** 3X                      2X                      **K<sub>ps</sub> = (3X)<sup>3</sup>(2X)<sup>2</sup> = 108X<sup>5</sup>**

$$K_{ps} = 108(0.001)^5 = 1.08 \times 10^{-13}$$

Este es un número realmente pequeño y ésta es la razón por la que suele expresarse más frecuentemente como el logaritmo de K<sub>ps</sub> es decir log(K<sub>ps</sub>)= log (1.08 x10<sup>-13</sup>)= -12.96, aunque en realidad (como todos estos número del logaritmo de K<sub>ps</sub> son negativos) suele cambiarse de signo:

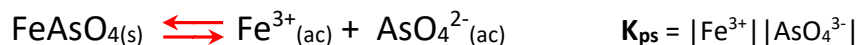
$$pK_{ps} = -\log (K_{ps}) = -(-12.96) = 12.96$$

Así, si conocemos el valor de pK<sub>ps</sub> el valor de la constante se obtiene a partir del antilogaritmo:

$$K_{ps} = 10^{-pK_{ps}} = 10^{-12.96}$$

**Ejemplo:** El pK<sub>ps</sub> del arsenato férrico (FeAsO<sub>4</sub>) es de 20.24 ¿Cuál es la solubilidad molar de esta sal? ¿Cuántos litros de agua se requieren para disolver un gramo de esta sal?

Si pK<sub>ps</sub> = 20.24 entonces K<sub>ps</sub> = 10<sup>-20.24</sup>. Del balance de materia sabemos:



**Inicial:** A<sub>(moles)</sub>

**Se disuelve:** X<sub>(concentración)</sub>

**Al equilibrio:** X                      X                      **K<sub>ps</sub> = (X)(X) = X<sup>2</sup> = 10<sup>-20.24</sup>**

$$X = (10^{-20.24})^{1/2}$$

$$X = 10^{-10.12} = 7.58 \times 10^{-11} \text{ mol/L} = \text{solubilidad molar}$$

$$\text{Entonces de su inverso obtenemos: } \frac{1L}{7.58 \times 10^{-11} \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol FeAsO}_4}{194.76g} = 67.73 \times 10^6 \text{ L/g}$$

¡Se requieren más de 67 millones de litros para disolver tan solo un gramo de esta sustancia!

**Precipitación por efecto de un ion común:** Un uso muy frecuente del equilibrio de solubilidad está en el uso de la ley de acción de masas para disminuir aún más la solubilidad de una sal. Considera el siguiente ejemplo:

¿Qué esperas que ocurra si a una disolución saturada de AgCl agregamos un poco de sal común (NaCl)?

Considera el equilibrio de solubilidad:

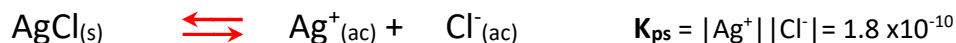


Desde luego que el cloruro de sodio es muy soluble en agua, esto genera una gran cantidad de iones  $\text{Na}^+_{(ac)}$  y  $\text{Cl}^-_{(ac)}$ . El catión claramente no tiene ningún efecto en el equilibrio pues no participa en éste, pero el incremento en la concentración del ion  $\text{Cl}^-_{(ac)}$  perturba el equilibrio incrementando la velocidad de precipitación. Al restablecerse nuevamente el equilibrio habrá precipitado más AgCl de lo que hubiese precipitado sin la adición del cloruro de sodio. A esto se le conoce como precipitación por efecto de un ion común (el cloruro en este caso).

Un pequeño cálculo demuestra este efecto. En una disolución saturada de AgCl la solubilidad molar es:

$$K_{ps} = X^2 = 1.8 \times 10^{-10} \quad X = (1.8 \times 10^{-10})^{1/2} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 10^{-4.87} \text{ mol/L}$$

Si a 100 mL de una disolución saturada agregamos 0.58 g de NaCl (lo que genera una disolución 0.1M de NaCl esto es: 0.1M de  $\text{Na}^+$  y 0.1M de  $\text{Cl}^-$ ) podemos efectuar el siguiente balance de materia:



Inicial:	0.0000134 M	0.1000134M
Precipita:	X	X
Al equilibrio	0.0000134 - X	0.1000134 - X

Entonces:  $(0.0000134 - X)(0.1000134 - X) = 1.8 \times 10^{-10}$

Resolviendo la ecuación cuadrática tenemos que  $X = 1.3398 \times 10^{-5}$ . Por lo que la concentración de ion  $\text{Ag}^+$  que permanece en disolución después de agregar el NaCl es  $0.0000134 - X = 1.795 \times 10^{-9}$  M y la concentración de  $\text{Cl}^-$  inicial casi no se ve afectada pues es cercana a 0.1 M

Comparando la solubilidad molar antes y después de agregar cloruro de sodio, podrás notar que casi toda la plata disuelta originalmente precipita por la adición de NaCl.

**Nota final:** Observa que la concentración de  $\text{Cl}^-$  después de la adición de NaCl casi no varía, y es muy cercana a 0.1M (la concentración de NaCl añadida). O sea que en lugar de resolver la ecuación cuadrática podríamos usar la siguiente aproximación:  $0.100034 - X \cong 0.1$  y entonces resolver la siguiente ecuación (que es mucho más sencilla):

$$(0.0000134 - X)(0.1) = 1.8 \times 10^{-10} \quad 0.0000134 - X = 1.8 \times 10^{-9} \quad X = 0.0000134 - 1.8 \times 10^{-9}$$

$X = 1.3398 \times 10^{-5}$  que es esencialmente el mismo resultado que obtuvimos anteriormente.

**Respuestas al ejercicio (a 300K) :  $K_p = 12$ ,  $K_c = 7261.9$**

$$|N_2|_{eq} = 7.94 \times 10^{-4} \text{ M} \quad P_{N_2} = 0.0195 \text{ atm}$$

$$|H_2|_{eq} = 0.1649 \text{ M} \quad P_{H_2} = 4.058 \text{ atm}$$

$$|NH_3|_{eq} = 0.161 \text{ M} \quad P_{NH_3} = 3.96 \text{ atm (dato)}$$