

TEMA 7. EQUILIBRIO QUÍMICO.

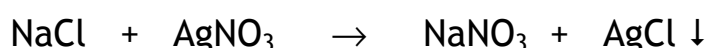
Equilibrio químico

Los cálculos estequiométricos, como ya vimos anteriormente, permiten calcular las cantidades necesarias de ciertos reactivos para obtener una determinada cantidad de un producto, o viceversa. Estos cálculos suelen hacerse, en general, suponiendo que las sustancias reaccionantes se convierten totalmente en productos. Sin embargo, en la mayoría de las reacciones químicas esto no es verdad, la transformación de los reactivos en productos no es completa, sino que al cabo de un cierto tiempo más o menos largo, se llega a un estado de equilibrio, en el que coexisten determinadas cantidades de reactivos, junto con otras de productos.

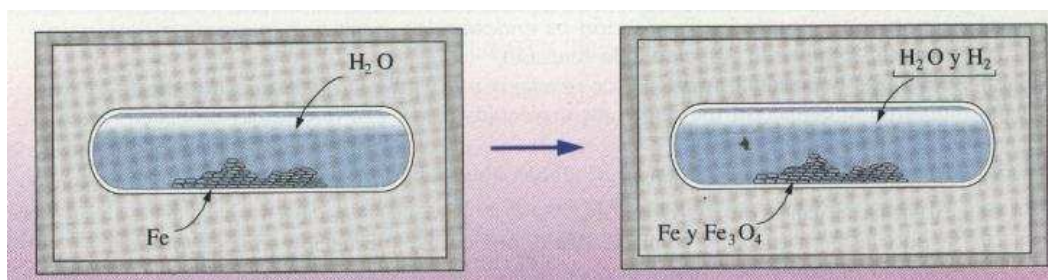
El conocimiento de las concentraciones de reactivos y productos que existen en el equilibrio es de gran importancia en Química Industrial, para poder calcular el rendimiento de una reacción y el precio de un producto.

Naturaleza del equilibrio.

Existen muchas reacciones químicas en las que los productos obtenidos en ellas son tan estables en las condiciones del proceso que no ofrecen prácticamente tendencia alguna a reaccionar nuevamente entre sí para regenerar los reactivos de los que proceden. Así, por ejemplo, la reacción del NaCl con el AgNO_3 :



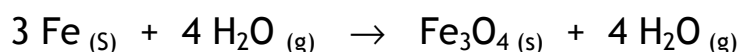
es un proceso que continúa hasta que precipite todo el AgCl , momento en el cual queda finalizada la reacción.



A este tipo de reacciones se las denomina irreversibles.

Vamos a ver esto con un caso concreto: Si calentamos limaduras de hierro y vapor de agua a temperatura constante, en un tubo cerrado, comenzarán a reaccionar, con lo cual, en la fase sólida, parte del hierro se irá transformando en su óxido, a la vez que, en la fase gaseosa, se producirá hidrógeno cuya concentración aumentará con el tiempo, a medida que va disminuyendo la concentración de vapor de agua.

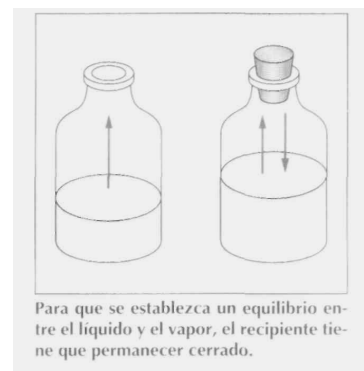
Pero en entonces el hidrógeno reaccionará con el óxido, regenerando el hierro y vapor de agua, según la reacción inversa. Esto es:



Llegará así un momento en el que las velocidades de los dos procesos opuestos (reacción directa e inversa) se igualarán. Entonces, coexistirán las cuatro sustancias del sistema reaccionante, guardando sus concentraciones una determinada relación fija.

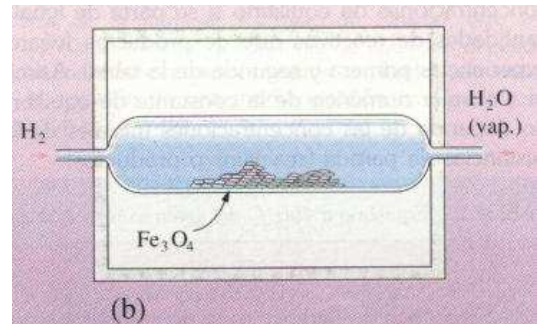
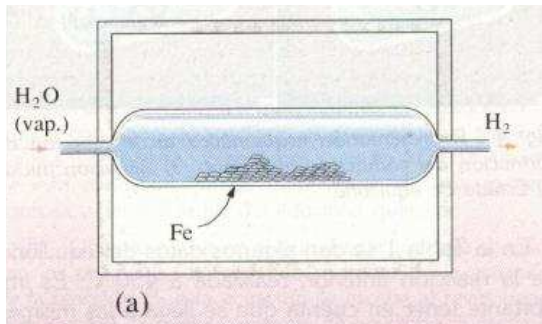
A partir de este momento, por más tiempo que transcurra, no variarán las concentraciones. Se ha alcanzado el estado de equilibrio.

Lo mismo que en los procesos físicos, como la disolución de un soluto o la evaporación del agua en un recipiente cerrado, se trata también de un equilibrio dinámico, es decir, que los procesos microscópicos continúan (las



moléculas siguen reaccionando), pero las propiedades macroscópicas permanecen constantes.

Pero, ¿ocurre esto siempre así?, o por el contrario, ¿podemos conseguir de alguna manera transformar todo el hierro en su óxido?



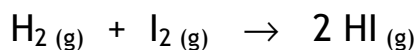
Lograremos tal objetivo efectuando la reacción en un tubo abierto, inyectando vapor de agua por el extremo opuesto, es más, si una vez transformado todo el hierro en su óxido se inyecta hidrógeno caliente, se verificará completamente la reacción, inversa, regenerándose el hierro de partida.

Vemos, pues, que una reacción química puede realizarse de forma completa e irreversible, separando los productos de reacción del sistema reaccionante, con lo que se hace imposible la reacción inversa.

Por consiguiente, podemos concluir que el estado de equilibrio sólo puede existir en un sistema cerrado, que es el que permite el contacto mutuo entre los productos de reacción. Es importante distinguir los sistemas de equilibrio de los llamados, a veces, falsos equilibrios, en los que la velocidad de reacción es casi nula, por lo que sus propiedades prácticamente no cambian con el tiempo.

Ley de equilibrio.

Vamos a estudiar el estado de equilibrio con un ejemplo sencillo, en el que la reacción transcurre en una sola etapa. Esta reacción es la de formación o descomposición del yoduro de hidrógeno, según la ecuación:

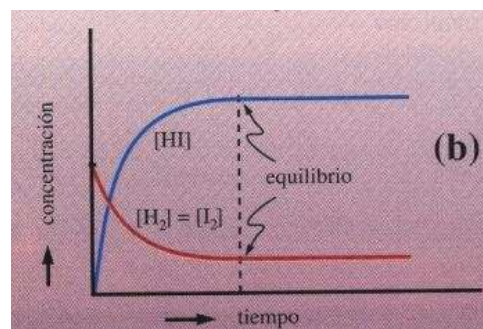
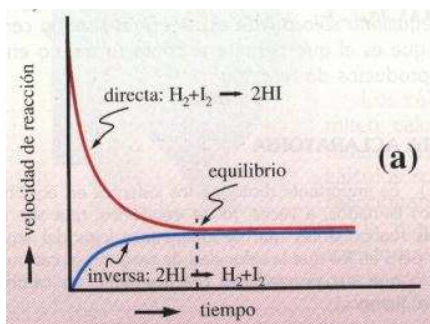


Como son reacciones que transcurren en una sola etapa podremos aplicar la ley de Acción de Masas, a la reacción directa y a la inversa, obtendremos para las respectivas velocidades de reacción:

$$v_d = k_d \cdot [\text{H}_2] [\text{I}_2] \qquad v_i = k_i \cdot [\text{HI}]^2$$

¿Son constantes estas velocidades de la reacción directa, v_d , e inversa, v_i , durante todo el proceso?

No; como ya indicamos anteriormente, varía con el tiempo. Si suponemos que partimos de una mezcla de H_2 e I_2 , la velocidad de la reacción directa será máxima al comienzo, por ser máxima $[\text{H}_2]$ e $[\text{I}_2]$, para ir decayendo a medida que se va consumiendo el hidrógeno y el yodo. Por otra parte, la velocidad de la reacción inversa, que en principio es nula, puesto que entonces $[\text{HI}] = 0$, va aumentando, al ir haciéndolo $[\text{HI}]$; (a).



De forma análoga varían las concentraciones con el tiempo, de forma análoga varían las concentraciones con el tiempo, $[H_2]$ e $[I_2]$ van disminuyendo y $[HI]$ aumentando; (b).

Se alcanza el equilibrio cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan $v_d=v_i$ con lo que se cumple:

$$k_d [H_2]_e [I_2]_e = k_i [HI]_e^2$$

que puede escribirse de la forma: $\frac{k_d}{k_i} = \frac{[HI]_e^2}{[H_2]_e \cdot [I_2]_e}$ o sea, $K = \frac{[HI]_e^2}{[H_2]_e \cdot [I_2]_e}$

Esta última ecuación es la expresión de la llamada ley de Equilibrio Químico, o también ley de acción de masas.

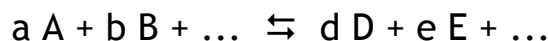
Como las constantes de velocidad de reacción, k_d y k_i , no depende de las concentraciones (sólo de la temperatura) su cociente debe ser otra constante k , que recibe el nombre de constante de equilibrio (que depende sólo de la temperatura).

Se ha considerado el equilibrio desde el punto de vista cinético, por ser más intuitivo y pedagógico, si bien la condición de equilibrio es esencialmente termodinámica y se alcanza, como vimos, cuando $\Delta G=0$.

A partir de esta condición, puede demostrarse de una manera rigurosa y general la ley de equilibrio químico.

Conviene recalcar que las concentraciones que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio no son unas concentraciones cualesquiera (como por ejemplo las iniciales, o las que haya en un determinado momento del desarrollo de la reacción), sino precisamente las que mantienen las sustancias en el equilibrio.

En general, para cualquier reacción que podemos escribir en la forma:



puede demostrarse que cualquiera que sea el mecanismo de la reacción, se cumple la ley del equilibrio químico y la constante viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \equiv Q$$

que es la expresión matemática de la llamada ley de Acción de Masas, establecida en 1864 por Guldberg y Waage, cuyo enunciado es el siguiente:

"Para cualquier reacción reversible en equilibrio químico, a una determinada temperatura dada, se cumple que el producto de las concentraciones molares de los productos, dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas al exponente que indique el coeficiente de la ecuación estequiométrica, es una constante, denominada constante de equilibrio referida a las concentraciones".

Cociente de reacción.

Se denomina cociente de reacción Q a la expresión que resulta de aplicar la Ley de Acción de Masas a una reacción que no ha alcanzado el equilibrio.

Para la reacción que se realiza en una sola fase: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

El cociente de reacción es: $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

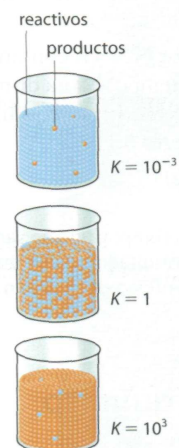


FIGURA 6.4. La abundancia relativa de reactivos y productos en equilibrio depende del valor de K . Si $K > 1$, son más abundantes los productos; si $K < 1$, abundan más los reactivos, y si $K = 1$, ambos están en la misma proporción.

Los términos de concentración son las concentraciones, expresadas en molaridades, de las distintas especies en cualquier instante.

La comparación del valor de Q con el de la constante de equilibrio K_c , permite predecir la evolución del sistema. Así:

- Si $Q < K_c$, predomina la reacción directa, formando las sustancias C y D a costa de A y B, y así alcanzar el estado de equilibrio.
- Si $Q > K_c$, predomina la reacción inversa, formando las sustancias A y B a costa de C y D, y así alcanzar el estado de equilibrio.
- Si $Q = K_c$, el sistema está en estado de equilibrio y las dos reacciones transcurren con la misma velocidad.

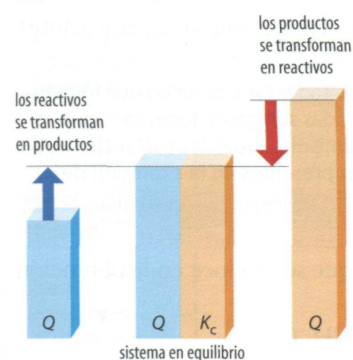
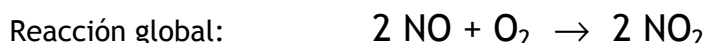
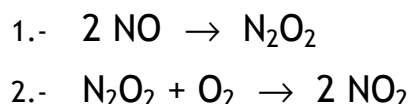


FIGURA 6.6. La comparación de Q con K_c nos permite predecir cómo va a evolucionar un sistema.

Ley de equilibrio de una reacción por etapas.

La ley de masas, aplicada a la velocidad de reacción, no se cumple para muchas reacciones globales. No obstante, para reacciones complejas homogéneas, que tengan lugar a través de varias etapas intermedias, puede aplicarse dicha ley a cada una de éstas reacciones elementales. Así, por ejemplo para la reacción de oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, se ha propuesto el mecanismo en dos etapas:



Para cada etapa puede aplicarse la Ley de Acción de Masas (L.A.M.), con lo que tendremos:

$$k_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad k_2 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]}$$

Multiplicando estas dos expresiones, resulta:

$$K_c = k_1 \cdot k_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \cdot \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

que es precisamente la expresión de la constante de equilibrio para la reacción global.

Constante de equilibrio.

La constante de equilibrio es característica de cada reacción química y, como ya hemos indicado, varía con la temperatura, ya que con ésta varían de forma diferente las constantes de velocidad, k_d y k_i , puesto que en general, son distintas las energías de activación de las reacciones directa e inversa.

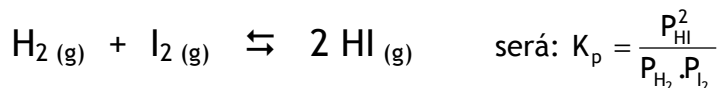
Teniendo en cuenta que, en la expresión de la constante de equilibrio, las concentraciones de los productos figuran en el numerador y las de los reactivos en el denominador, un valor elevado de K indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la formación de los productos, es decir, hacia la derecha. En cambio, un valor pequeño de K indica que la reacción directa está apenas se realiza, siendo predominante la reacción inversa.

Hasta ahora, hemos expresado la constante de equilibrio utilizando las concentraciones molares de las sustancias en el equilibrio, lo que suele indicarse, cuando es necesario, representándola por K_c , y se denomina constante de equilibrio referida a las concentraciones.

Pero hay otras formas de expresar dichas constantes.

Así por ejemplo, en las reacciones entre gases, como la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración, es muy útil expresar la constante de equilibrio en función de dichas presiones parciales. Esta nueva constante se representa por K_p , y se denomina constante de equilibrio referida a la presión, cuyo valor depende únicamente de la naturaleza de productos y de reactivos y de la temperatura a que tenga lugar el proceso.

Por ejemplo, para la reacción:



siendo P_{H_2} , P_{I_2} y P_{HI} las presiones parciales de H_2 , I_2 y HI , respectivamente en la mezcla de equilibrio.

Esta constante K_p por analogía con la ley de Acción de Masas, podemos definirla del modo siguiente:

"En toda reacción química en equilibrio, en la que reactivos y productos están en fase gaseosa, se cumplirá que para una temperatura dada el producto de las reacciones parciales de los productos dividido entre el producto de las presiones parciales de los reactivos, elevadas unas y otras al exponente que indique el correspondiente coeficiente estequiométrico, es siempre constante".

Dicha constante se denomina constante de equilibrio referida a la presión.

Veamos la relación que existe entre K_c y K_p .

En la ecuación general de los gases (ecuación de Clapeyron):

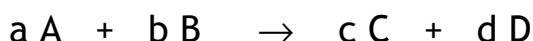
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad P = \frac{n}{V} RT$$

en la que n es el número de moles de la sustancia; V , el volumen total de la mezcla, y T , la temperatura absoluta del sistema; tendremos que:

$$P = [\text{Concentración molar}] \cdot R T$$

ya que precisamente el cociente $\frac{n}{V}$ representa la concentración molar de la sustancia.

En consecuencia en una reacción:

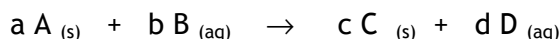


$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn representa la variación de moles (productos-reactivos).

Reacciones en fase heterogénea.

• Reacciones entre sólidos y líquidos: Mientras exista sólido durante el proceso, su concentración puede considerarse como constante puesto que no se distribuye en otra sustancia y, por tanto, puede englobar en la propia constante K_c referida a la concentración; ya que, dada una reacción del tipo:



se tiene que: $K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{K' \cdot [D]^d}{K' \cdot [B]^b}$ y llamando a: $K_c = K \cdot \frac{K'}{K'} = K_c$ se tiene que $K_c = \frac{[D]^d}{[B]^b}$

o que indica que la mayor o menor "cantidad" de sustancia sólida presente en la reacción no influye para nada en el valor de la constante de equilibrio.

• Reacciones entre sólidos y gases: Al igual que en el caso anterior, si la sustancia sólida se encuentra en exceso, su concentración puede considerarse como constante. Por tanto, en una reacción del tipo: $a A_{(s)} + b B_{(g)} \rightleftharpoons c C_{(g)} + d D_{(g)}$

las correspondientes constantes de equilibrio K_p y K_c vendrán dadas por: $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_B^b}$ y $K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b}$

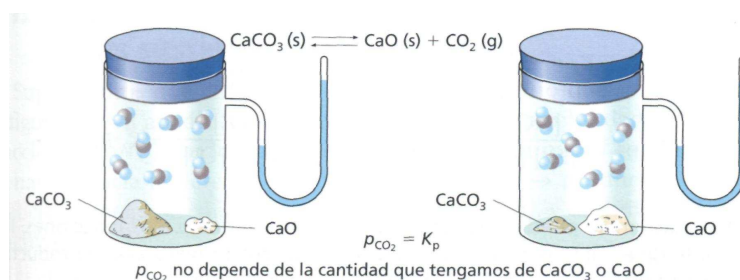
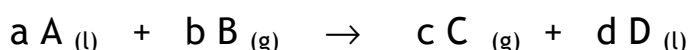


FIGURA 6.6. Ejemplo de equilibrio heterogéneo. Las especies que están en fase sólida no influyen en el equilibrio gaseoso.

• Reacciones entre líquidos y gases: Si el líquido es puro y se encuentra en exceso, su concentración, al igual que en el caso de los sólidos, también se considera constante. Por tanto, en una reacción del tipo:



las correspondientes constantes de equilibrio K_p y K_c vendrán dadas por: $K_p = \frac{P_C^c}{P_B^b}$ $K_c = \frac{[C]^c}{[B]^b}$

En resumen: En los procesos heterogéneos, una vez conseguido el equilibrio, las concentraciones de los sólidos y líquidos puros no influyen en modo alguno en la constante de equilibrio.

Factores que afectan al equilibrio.

¿Hará romper el equilibrio algún factor exterior el estado de equilibrio de una reacción? ¿Se establecerá nuevamente el equilibrio? Si esto sucede, ¿se tratará del mismo estado de equilibrio que el primitivo?

El estado de equilibrio de una reacción química puede modificarse variando alguno (o todos) los factores siguientes: concentración, presión y temperatura.

De hecho, K_p y K_c cuyo valor es siempre constante para una temperatura determinada, cualquier variación de presión o de concentración no alterará el valor de K , pero sí supondrá una modificación del cociente de reacción Q , lo que en consecuencia, obligará al sistema a evolucionar espontáneamente con el fin de restablecer el equilibrio.

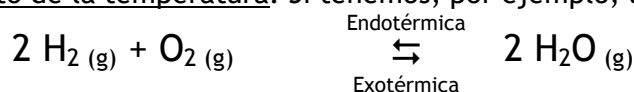
Es decir, que las sustancias que intervienen en la reacción cambian sus concentraciones a otras nuevas, que corresponden a este nuevo estado de equilibrio.

Para predecir de forma cualitativa la influencia de cada uno de los anteriores factores en el desplazamiento del equilibrio, ya sea éste de tipo físico o químico, se utiliza el Principio de Le Chatelier, que dice:

"Cuando en un sistema en equilibrio se varía algún factor externo, el equilibrio se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación".

Vamos a estudiar brevemente la aplicación de este principio a cada uno de los factores mencionados:

a) Efecto de la temperatura: Si tenemos, por ejemplo, la reacción en equilibrio:



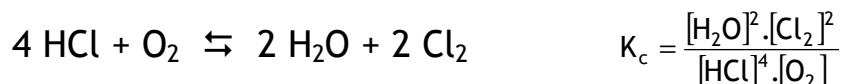
Al enfriar, según el Principio de Le Chatelier, la reacción debe oponerse al enfriamiento y, por tanto, se desplazará hacia la derecha, desprendiendo calor, puesto que éste es el sentido de la reacción exotérmica. Por el contrario, al calentar el sentido del desplazamiento será el inverso, puesto que entonces la reacción absorbe calor (endotérmica).

Esto, en realidad, se debe a que la constante de equilibrio varía con la temperatura.

En general, puede establecerse que si la reacción directa es exotérmica, al disminuir la temperatura aumenta K , es decir, que la reacción se favorece al bajar la temperatura. En cambio, si la reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura, aumenta K y se favorece la reacción.

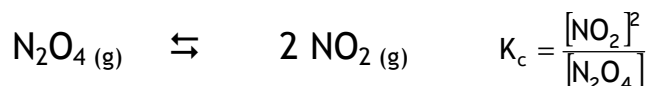
b) Efecto de la concentración: La variación de la concentración de cualquiera de las sustancias que intervienen en un equilibrio no modifica el valor de la constante de equilibrio de las restantes sustancias.

Podemos ver este efecto con un ejemplo concreto. Consideremos la reacción, en fase gaseosa, de oxidación del cloruro de hidrógeno, que tiene lugar según la ecuación:



- Si aumenta la concentración de uno de los reactivos $Q < K_c$, el equilibrio se desplaza a la derecha para restablecer el equilibrio.
- Si disminuye la concentración de uno de los reactivos $Q > K_c$, el equilibrio se desplaza izquierda para compensarlo.
- Lo mismo con los productos.
- El valor numérico de K_c no cambia con las concentraciones.

c) Efecto de la presión: La presión sólo influye prácticamente en reacciones entre gases (o por lo menos con una sustancia gaseosa). Veamos, por ejemplo, la reacción:



- Al aumentar la presión (disminuyendo en volumen) aumentan las concentraciones, en este caso $Q > K_c$ el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- Si disminuye la presión (aumentando el volumen) se desplazará a la derecha.
- De una manera general si la presión aumenta el equilibrio se desplaza en el sentido en que disminuye el número de moléculas. Y si disminuye en el sentido en el que aumente dicho número.
- El valor numérico de K_c no cambia con las presiones.

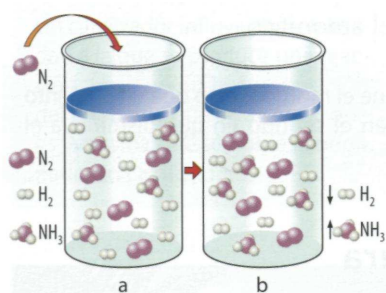


FIGURA 6.10.a. Al aumentar la concentración de una sustancia que está en los reactivos, el sistema evoluciona en el sentido reactivos \rightarrow productos.

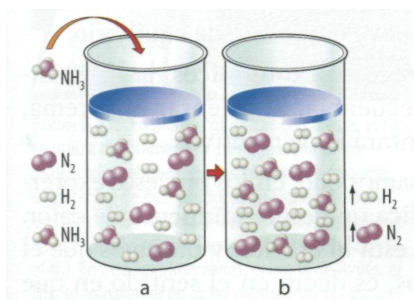


FIGURA 6.10.b. Al aumentar la concentración de una sustancia que está en los productos, el sistema evoluciona en el sentido reactivos \leftarrow productos.

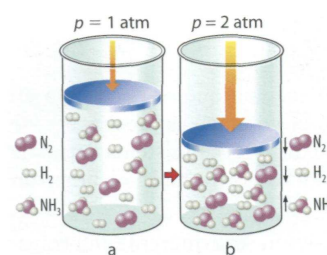


FIGURA 6.11. Un aumento en la presión hace que se incremente la cantidad de NH_3 , ya que, cada vez que aparecen dos moléculas de producto, desaparecen cuatro moléculas de reactivos:
 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

Síntesis del principio de Le Chatelier.

Factor	Desplazamiento del equilibrio
Aumento de la concentración de un reactivo	Aumento de la concentración de productos
Disminución de la concentración de un producto	Disminución de la concentración de reactivos
Aumento de la presión con disminución de volumen	Hacia el miembro que contiene menor número de moles en estado gaseoso.
Disminución de la presión con aumento de volumen	Hacia el miembro que contiene mayor número de moles en estado gaseoso
Variaciones de presión, sin modificación de volumen, por la introducción de sustancias inertes	No se desplaza el equilibrio
Aumento de la temperatura	Favorece la reacción endotérmica
Disminución de la temperatura	Favorece a la reacción exotérmica
Empleo de catalizadores	No se desplaza el equilibrio, se acorta el tiempo en alcanzarlo.

Reacciones de Precipitación.

Vamos a aplicar la ley de equilibrio químico a la solubilidad de sales muy poco solubles, estudiando la posibilidad de que se forme un precipitado sólido, las condiciones para que se produzca esta precipitación, así como la forma de poder disolver ciertos precipitados. Todas estas cuestiones tienen gran interés en la Química Analítica, puesto que las reacciones de precipitación son la base de la mayoría de los métodos de análisis cualitativos y cuantitativos.

Proceso de disolución para los compuestos iónicos.

La observación de la estabilidad de las redes iónicas y el conocimiento de la fortaleza de las uniones iónicas sugieren aparentemente que la solubilidad de los compuestos iónicos debe ser muy pequeña, ya que el proceso de disolución debe implicar el desmoronamiento de la red y la separación de los iones como partículas prácticamente libres. La experiencia, que confirma esta previsión cuando el disolvente es apolar (CCl_4 , tolueno, etc), nos muestra que la previsión falla cuando el disolvente es polar, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc y esto es especialmente notable en el caso del agua.

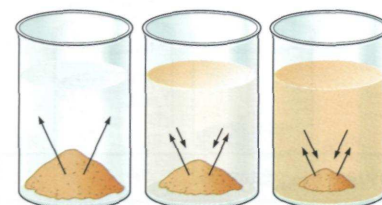
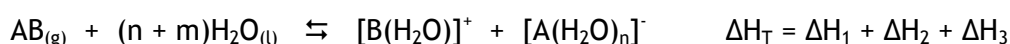
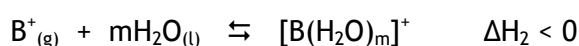
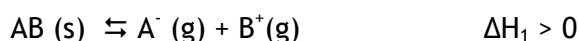


FIGURA 6.13. El sólido se disuelve en el líquido hasta que se alcanza el equilibrio de solubilidad. En ese estado, las partículas del sólido pasan al líquido en la misma extensión en que las partículas disueltas vuelven al sólido.

El proceso de formación de la cohorte dipolar, recibe el nombre de solvatación de los iones (cuando el disolvente es el agua se conoce como hidratación) es un proceso exotérmico. El proceso de separación de los iones (desmoronamiento de la red) es un proceso endotérmico y el proceso de disociación iónica es disolución que incluiría la hidratación de los iones podríamos expresarlo como si esta última ocurriera en dos etapas:



Para la mayoría de los compuestos iónicos $\Delta H_T > 0$, y la solubilidad crecerá al aumentar la temperatura (principio de Le Chatelier). Como además el proceso de disolución implica el paso de un estado de mucho desorden, el término $T\Delta S$ será grande, y en general:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

será negativo lo que implica que con la misma generalidad el proceso de disolución del compuesto iónico en cuestión, en agua será espontáneo. De cualquier modo el que un proceso sea espontáneo es una consecuencia del compromiso que surge entre las energías de red y de hidratación y al valor del término $T\Delta S$.

Las sales o cualquier compuesto sólido se pueden clasificar en dos grupos:

a) **Solubles:** Serán los que tengan unas energías reticulares bajas y unas energías de solvatación altas, por lo que las moléculas se encontrarán disociadas en una gran extensión.

b) **Insolubles:** Serán aquellas sustancias que en general tienen mayores energías reticulares y menores energías de hidratación; por consiguiente la cantidad de este compuesto en disolución será muy pequeña.

En este tema nos vamos a centrar en estudio de este tipo de sustancias.

En estas sustancias el proceso de disolución se hace enseguida lento y dificultoso. De tal modo que, aún cuando la concentración de sus iones disueltos sea muy pequeña, ya que la velocidad con la que estos recrystalizan se iguala a la de disolución, que es muy pequeña. Esto significa que la disolución se satura en cuanto se disuelve una cantidad muy pequeña de sal, por lo que se dice que la sal es insoluble.

Es difícil predecir la solubilidad de las sales. En la tabla se indica de forma cualitativa y aproximada, la solubilidad de las sales que resultan por combinación de algunos aniones y cationes más corrientes.

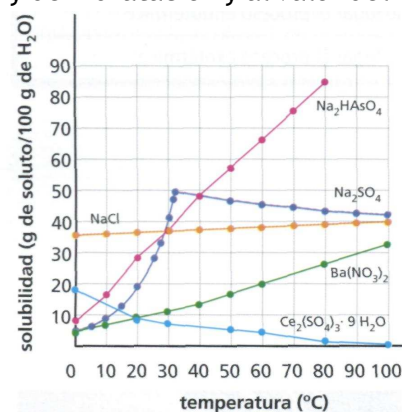
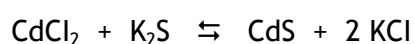


FIGURA 6.14. La solubilidad de las sustancias depende de la temperatura. Aunque hay sustancias cuya solubilidad no aumenta con la temperatura.

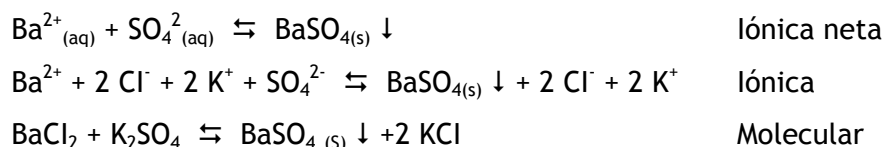
Aniones + Cationes		Solubilidad de las sales
Todos	Alcalinos y NH ₄ ⁺	Solubles
NO ₃ ⁻ (nitrato) ClO ₃ ⁻ (clorato) CH ₃ COO ⁻ (acetato)	Casi todos	Solubles
Cl ⁻ (cloruro) Br ⁻ (bromuro) I ⁻ (yoduro)	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ y Tl ⁺ Los demás	Insolubles Solubles
SO ₄ ²⁻ (sulfato)	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ y Pb ²⁺ Los demás	Insolubles Solubles
S ²⁻ (sulfuro)	Alcalinos, alcalinotérreos y NH ₄ ⁺ Los demás	Solubles Insolubles
OH ⁻ (hidróxido)	Alcalinos, NH ₄ ⁺ , Sr ²⁺ y Ba ²⁺ Los demás	Solubles Insolubles
CO ₃ ²⁻ (carbonato) PO ₄ ³⁻ (fosfato)	Alcalinos y NH ₄ ⁺ Los demás	Solubles Insolubles

Cuando se mezclan dos disoluciones, conteniendo cada una de ellas uno de los iones de una sal insoluble, se produce la precipitación de ésta instantáneamente, como ocurre, por ejemplo, al mezclar una disolución soluble de cadmio con otras de un sulfuro soluble:



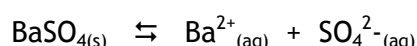
Asimismo, si a una disolución de BaCl_2 , se le añade otra de K_2SO_4 , se forma un precipitado blanco de sulfato bórico.

Las reacciones se pueden escribir de varias formas:



Producto de solubilidad.

En rigor no puede decirse que una sal sea completamente insoluble. Aún en las sales más insolubles, existe un equilibrio entre la sal sólida sin disolver y sus iones en disolución. Así, en el ejemplo anterior, después de producirse el precipitado, se establece el siguiente equilibrio:



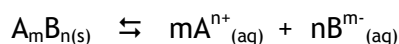
En las sales llamadas insolubles, este equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la izquierda, pero existen unas concentraciones (aunque muy pequeñas) de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} , que deben cumplir con la ley del equilibrio químico.

Teniendo en cuenta que la concentración de la sal sólida, sin disolver, es constante, se puede escribir para este equilibrio:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{o también } K_{ps}$$

donde K_s es la llamada constante del producto de solubilidad o más corrientemente producto de solubilidad.

De una manera general para una sal insoluble de estequiometría A_mB_n existe un equilibrio dinámico entre la parte insoluble y los iones provenientes de su disociación:



Aplicando a este equilibrio la ley de Acción de Masas, tenemos:

$$K = \frac{[\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n}{[\text{A}_m\text{B}_n]}$$

Como la disolución está saturada, la concentración de la fase sólida correspondiente a la sal sin disolver es constante, por lo que se puede incluir en la propia constante de equilibrio, quedando en definitiva:

$$K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n$$

La constante K_{ps} recibe el nombre de producto de solubilidad, y, lo mismo que todas las constantes de equilibrio, dependen de la temperatura, soliendo referirse normalmente a la temperatura estándar de 25°C .

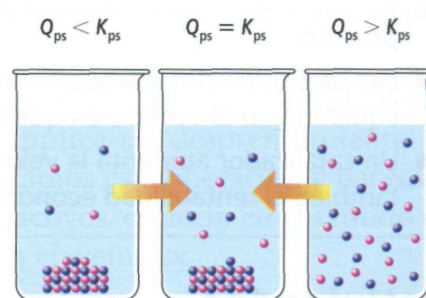
Un valor pequeño de K_{ps} significa que, en el equilibrio, las concentraciones de los iones deben ser muy bajas y, por tanto, la solubilidad muy pequeña. A partir del valor de K_{ps} puede calcularse la solubilidad o a la inversa.

Consecuencias:

La expresión $K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n$ rige el equilibrio existente en una disolución saturada entre la sal sólida y los iones procedentes de su disociación. Por consiguiente, si disminuye la concentración de una o de más dos especies iónicas, se disolverá más sólido hasta volver a alcanzarse el equilibrio; por el contrario si las concentraciones aumentan, parte de la sustancia disuelta se depositará en el fondo del recipiente, fenómeno que se conoce con el nombre de precipitación.

La precipitación consiste en la aparición de una fase sólida (precipitado) en el seno de una disolución, al mezclarse dos disoluciones, cada una de las cuales posee un ion de una sal insoluble.

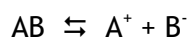
- Para que una de las sustancias precipite es necesario que el producto de las concentraciones, elevadas a sus coeficientes estequiométricos, sea mayor que el producto de solubilidad.
- Si el producto de dichas concentraciones es menor que el producto de solubilidad, la sustancia ya precipitada se disuelve.
- En caso de que el producto de las concentraciones sea igual al valor del producto de solubilidad, se tiene una disolución saturada de la misma.



Relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

Cuando una sal poco soluble se encuentra en equilibrio con su disolución saturada su solubilidad viene medida por la concentración de la fase disuelta.

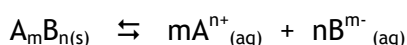
Si la sal es del tipo AB, que se disocia según:



Su solubilidad en disolución acuosa, S, expresada en moles/litro será igual a las concentraciones del catión y del anión en la fase disuelta:

$$S = [A^+] = [B^-]$$

En general, para una sal A_mB_n , que se disocia conforme a la ecuación:



la solubilidad valdrá:
$$s = \frac{[A^{n+}]}{m} = \frac{[B^{m-}]}{n}$$

Como para el equilibrio de disolución de esta sal se cumple que: $K_{ps} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$

sustituyendo, tenemos: $K_{ps} = (ms)^m \cdot (ns)^n = m^m n^n S^{m+n}$

de donde:
$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}}$$

Factores que influyen en la precipitación.

- **Temperatura:** Los cambios de temperatura afectan al valor de la constante de equilibrio y por consiguiente a la precipitación.
- **Efecto del ion común:** Si en una disolución saturada de una sal insoluble A_mB_n , en la que existe el equilibrio: $A_mB_{n(s)} \rightleftharpoons mA^{n+}_{(aq)} + nB^{m-}_{(aq)}$, aumentamos la concentración de uno de los iones, lo que se consigue adicionando una disolución de otra sal que tenga un ion común con los de la sustancia insoluble, el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda, con lo que al disminuir la disolución de la sal su solubilidad se hará menor.
- **Efecto salino:** Se conoce con este nombre a la presencia en la disolución de iones extraños que no reaccionan ni con los iones de los reactivos ni con el precipitado, pero sin embargo, producen un aumento de la solubilidad.
- **Cambio de disolvente:** La solubilidad de una sustancia determinada depende del disolvente utilizado. Entonces si cambiamos el disolvente cambiará la solubilidad.

Precipitación fraccionada.

La formación de precipitados tiene una gran importancia, y a veces es necesario precipitar selectivamente algunos iones en presencia de otros que también son capaces de precipitar con un reactivo común.

Esta técnica se conoce con el nombre de precipitación fraccionada, y se basa en la diferencias entre los productos de solubilidad de las sales correspondientes.

Consideramos, por ejemplo, el caso de una disolución en la que existen los iones Cl^- , Br^- e I^- , y a la que añadimos una disolución de nitrato de plata, capaz de formar los compuestos insolubles AgCl , AgBr y AgI , cuyos productos de solubilidad son, respectivamente $1,8 \cdot 10^{-10}$, $3,5 \cdot 10^{-13}$ y $1,7 \cdot 10^{-16}$.

$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad [\text{Ag}^+].[\text{Br}^-] = 3,5 \cdot 10^{-13} \quad [\text{Ag}^+].[\text{I}^-] = 1,7 \cdot 10^{-16}$$

Si la concentración inicial de la disolución en iones Cl^- , Br^- e I^- es 0,1 M, resulta evidente que al añadir la disolución de AgNO_3 comenzará a precipitar la sustancia más insoluble, en este caso AgI . Esto sucederá cuando:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps \text{ AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-16}}{0,1} = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

si seguimos agregando AgNO_3 , el AgBr comenzará a precipitar cuando:

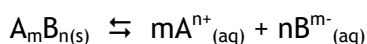
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps \text{ AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{3,5 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

y el cloruro de plata en el momento en que se cumpla que:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps \text{ AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Disolución de precipitados.

Ya sabemos que toda sal insoluble se encuentra en equilibrio en disolución acuosa con los iones procedentes de su disociación.



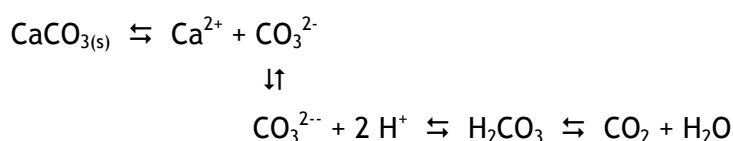
Si disminuimos la concentración de uno o de ambos iones, el anterior equilibrio de disociación, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, se desplazará hacia la derecha, provocándose la disolución total o parcial del precipitado.

Esto se puede conseguir de distintas maneras:

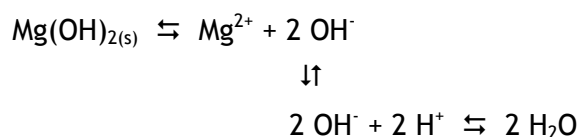
a) **Por formación de un ácido débil.** Si el anión de la sal corresponde a un ácido débil, la adición de un ácido fuerte (que en su disociación produce una concentración elevada de cationes hidronio) provoca el desplazamiento del equilibrio de disociación de la sal hacia la derecha, favoreciéndose su disolución.

Así, por ejemplo, los sulfuros, carbonatos, sulfitos, hidróxidos, oxalatos, boratos, cromatos, etc, se disuelven en ácidos fuertes, con formación de los ácidos débiles (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2O , etc).

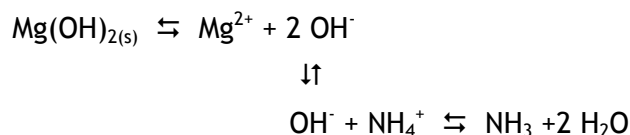
Por ejemplo:



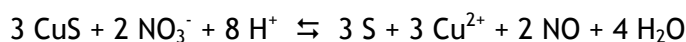
Algo parecido les sucede a los hidróxidos metálicos, cuyo ataque en medio ácido conduce a la formación de agua.



b) **Por formación de una base débil.** Algunos hidróxidos se disuelven en sales amónicas. Este fenómeno es fácilmente explicable, ya que los cationes amonio de la sal se combinan con los aniones OH^- procedentes de la disociación del hidróxido, formándose la base débil NH_3 y desplazándose el equilibrio de disociación del hidróxido.

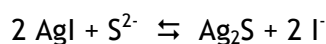


c) **Mediante un proceso redox** que cambia el número de oxidación de alguno de los iones que forman el precipitado. Por ejemplo el CuS no se disuelve en HCl ni en H_2SO_4 pero si lo hace en HNO_3 ya que éste ácido es capaz de oxidar los escasos iones S^{2-} provenientes de la oxidación del CuS a azufre elemental.



con lo que al disminuir la concentración del anión S^{2-} en la disolución se provoca la disociación de más CuS sólido, hasta llegar a disolverse por completo.

d) **Por formación de otro compuesto más insoluble.**



e) **Por formación de complejos.** Una de las formas más utilizadas para disolver precipitados, o para impedir que precipiten ciertos cationes (cuando se quieran precipitar otros), es mediante la formación de iones complejos.

Por ejemplo, si a una disolución de nitratos de plata le añadimos otra de cloruro sódico, se formará un precipitado blanco de cloruro de plata. Si ahora se añade una disolución concentrada de amoníaco, observaremos que el precipitado desaparece y la disolución entera queda transparente. ¿Por qué ocurre esto?

La razón estriba en que el NH_3 forma un complejo con el ion Ag^+ , retirándolo del equilibrio de solubilidad del AgCl precipitado, con lo que este equilibrio tiene que desplazarse hacia la derecha y puede disolverse todo el precipitado:

