

Equilibrios heterogéneos

Una reacción se denomina heterogénea cuando en la mezcla de reacción pueden distinguirse varias fases, físicamente diferenciadas. Por ejemplo:



donde coexisten dos sustancias gaseosas con un sólido. Su expresión para la constante de equilibrio K_c será:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{NH}_3(\text{g})][\text{H}_2\text{S}(\text{g})]}{[\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]} \right\}_{\text{eq}}$$

La concentración de un sólido o de un líquido puro, a una temperatura dada, tiene un valor constante, que no depende de la cantidad de sustancia. Por lo tanto, en la expresión de la constante K_c para un equilibrio heterogéneo, no aparecen las concentraciones de los sólidos ni las de los líquidos puros. La concentración molar de NH_4HS permanece constante, de forma independiente al número de gramos presentes; por tanto el término $[\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]$ se puede incorporar a la constante de equilibrio K_c y obtener una nueva constante que vale:

$$K_c = [\text{NH}_3 \text{ (g)}] \cdot [\text{H}_2\text{S (g)}]$$

Análogamente, la constante K_p correspondiente a un equilibrio heterogéneo sólo incluye las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}$$

Ejercicios

1. Para los siguientes equilibrios heterogéneos escribe las expresiones de K_c y K_p

Equilibrio heterogéneo	Expresión de K_c	Expresión de K_p
$\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \leftrightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$		
$2 \text{ Hg (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2 \text{ HgO (s)}$		
$\text{FeO (s)} + \text{CO (g)} \leftrightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$		
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C (s)} \leftrightarrow 2 \text{ CO (g)}$		

2. Se tiene una reacción en equilibrio del tipo $a \text{ A (g)} + b \text{ B (g)} = c \text{ C (l)} + d \text{ D (g)}$

- Escribe la expresión de K_p .
- Justifica cómo se modifica el equilibrio cuando se duplica el volumen del recipiente.
- Justifica cómo se modifica el equilibrio cuando se aumenta la presión parcial de A.
- Justifica qué le ocurre al valor de K_p si aumenta la temperatura del sistema.

3. La siguiente reacción, no ajustada: $\text{CH}_3\text{OH (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ es exotérmica a 25 °C.

- Escribe la expresión para la constante de equilibrio K_p de la reacción indicada.
- Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de la temperatura.
- Razona cómo afecta a la cantidad de CO_2 desprendido un aumento de la cantidad de $\text{CH}_3\text{OH (l)}$.
- Justifica cómo se modifica el equilibrio si se elimina CO_2 del reactor.

Equilibrios de disolución de sales iónicas

La **solubilidad** de una sustancia (solute) en un disolvente es la cantidad máxima de la misma capaz de disolverse en una cantidad definida de disolvente y formar un sistema estable, llamado *disolución saturada*.

Cuando la cantidad de soluto disuelto es inferior a su solubilidad, la disolución se llama *insaturada*. En algunos casos es posible preparar disoluciones que contengan una cantidad de soluto superior a su solubilidad. Tales disoluciones, llamadas *sobresaturadas*, son inestables, pues con el tiempo el soluto va precipitando hasta transformar la disolución en una saturada.

El proceso de disolución es consecuencia de la interacción entre las moléculas del disolvente y las del soluto. En general, las sustancias polares se disuelven en disolventes polares, mientras que las sustancias apolares lo hacen en disolventes apolares. Más brevemente, *lo semejante disuelve a lo semejante*.

Los sólidos iónicos en general son solubles en una sustancia típicamente polar, como el agua, debido a la atracción entre los polos positivos de la molécula de agua y los iones negativos de la red cristalina iónica, y entre los polos negativos del agua y los iones positivos del sólido.



FACTORES QUE DETERMINAN LA SOLUBILIDAD

A una temperatura y presión fijas, un proceso transcurre espontáneamente si conlleva una disminución de la energía libre de Gibbs del sistema. Ésta está relacionada con la variación de entalpía y de entropía según la ecuación: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

El valor de la energía libre de Gibbs depende de un factor entrópico y uno entálpico:

- El proceso de disolución de un sólido iónico supone el desmoronamiento de la red cristalina que está muy ordenada y, en consecuencia, entraña un aumento del desorden. Por tanto, la disolución de un sólido va acompañada de un aumento de entropía: $\Delta S > 0$. Por ello, el sumando $- T \Delta S$ es negativo y contribuye a que el proceso de disolución sea espontáneo.
- Por otra parte, la energía que se debe aportar para vencer las fuerzas que mantienen la cohesión de una red iónica supera, en general, a la energía que se desprende como consecuencia de la interacción entre los iones del sólido y las moléculas del disolvente (energía de hidratación). Como resultado, la disolución de un sólido iónico es, generalmente, un proceso endotérmico. El término ΔH es, pues, positivo y se opone a la espontaneidad del proceso de disolución.

El **balance neto** entre los términos entrópico y entálpico del proceso de disolución determina en qué extensión se disuelve un determinado soluto.

Pero como vamos a hablar de solubilidad de sales habrá que recordar que al ser éstos compuestos iónicos, la fuerza que mantiene unidos dos iones de carga opuesta en la red iónica, de acuerdo con la ley de Coulomb, es directamente proporcional a la carga de aquellos, e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que los separa. Así, cuanto mayor es la carga de los iones y menor es su tamaño (gran densidad de carga), mayor es la cohesión del cristal iónico y, consecuentemente, más energía hay que aportar para romperlo. Por eso, los compuestos con iones pequeños y carga grande, como el Al_2O_3 , son muy insolubles.

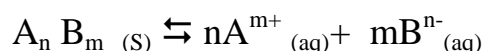
Por otra parte, puesto que la disolución de un sólido iónico es un proceso endotérmico, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, se verá favorecido por una elevación de la temperatura. Por ello, la solubilidad de la mayoría de las sales aumenta cuando se incrementa la temperatura.

Experimentalmente se comprueba que la solubilidad varía con la temperatura. Por ejemplo, la solubilidad del KCl en agua a 0°C es 28 g por 100 cm^3 de agua; esto es, la máxima cantidad de KCl que se puede disolver en 100 cm^3 de agua, formando una disolución estable, es 28 g. Sin embargo, a 80°C su solubilidad es 51 g por 100 cm^3 de agua.

Producto de solubilidad

Por muy insoluble que sea una sal iónica, al añadirla al agua siempre hay una cantidad que acaba disolviéndose.

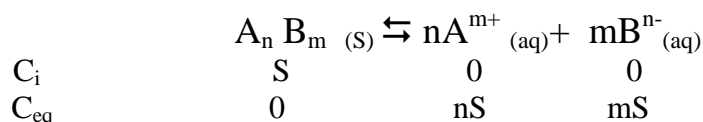
En general, para una sal A_nB_m que se disuelva según el equilibrio:



El **Producto de solubilidad (K_s)** de una sal es igual al producto de las concentraciones de los iones que origina, calculadas en el equilibrio y elevada cada una de ellas a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación de disolución. En este caso:

$$K_s = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

¿Y qué relación hay entre la solubilidad y el producto de solubilidad?



Por lo tanto:

$$K_s = (nS)^n (mS)^m = n^n m^m S^{n+m}$$

Ejercicios

1. Escriba los equilibrios de disociación de los siguientes compuestos y calcule la solubilidad en agua, expresada en moles por litro, de cada uno de ellos.

- Carbonato de cadmio $K_s = 2 \cdot 10^{-14}$

- Hidróxido de cadmio $K_s = 4 \cdot 10^{-15}$

- Fosfato de cadmio $K_s = 1 \cdot 10^{-28}$

(Sol.: $s = 1,41 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $s = 10^{-5}$ mol/l; $s = 9,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l)

2. La solubilidad del yoduro de plomo (II) en agua es de 922 mg/l.

Calcule: a) La solubilidad de dicha sal en mol/l; b) Su producto de solubilidad.

Datos: Masa atómicas: I = 126,9; Pb = 207,2

(Sol.: $s = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $k_s = 3,2 \cdot 10^{-8}$)

3. Para las sales cloruro de plata y yoduro de plata, cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25 °C, son $1,6 \cdot 10^{-10}$ y $8 \cdot 10^{-17}$, respectivamente:

a) Formula los equilibrios heterogéneos de disociación y escribe las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.

b) Calcula la solubilidad de cada una de estas sales en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) ¿Qué efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?

d) ¿Cómo varía la solubilidad de la mayoría de las sales al aumentar la temperatura? Justifica la respuesta.

DATOS; Ar (Cl) = 35,5 u; Ar (Ag) = 108,0 u; Ar (I) = 127,0 u

4. El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11}$).

a) Formula el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escribe la expresión para K_{ps} .

b) Calcula la solubilidad en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico?

d) ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio?