

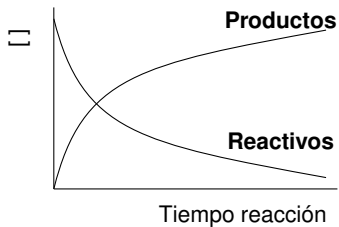
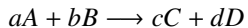
# EQUILIBRIO QUÍMICO (Reacciones de Precipitación)

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

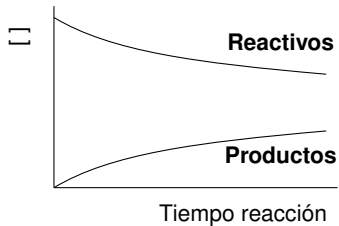
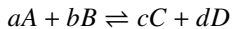
20 de octubre de 2015

# Introducción

Procesos Irreversibles

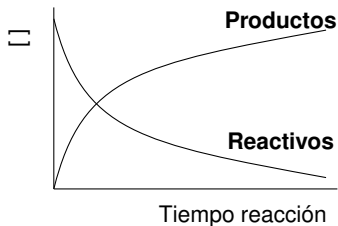
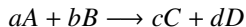


Procesos Reversibles

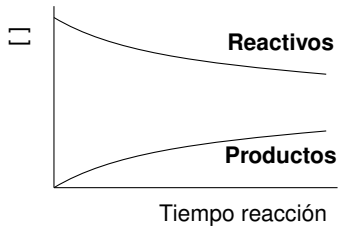
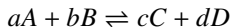


# Introducción

Procesos Irreversibles



Procesos Reversibles

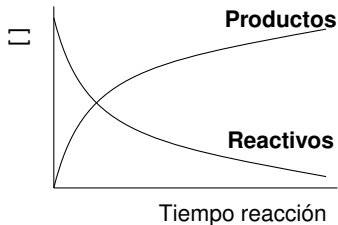
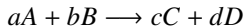


## Estado de equilibrio

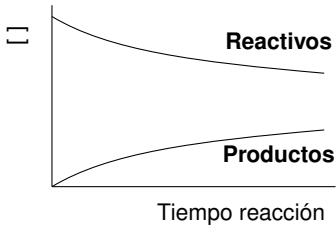
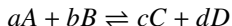
- 1 Reactivos y Productos en contacto.

# Introducción

Procesos Irreversibles



Procesos Reversibles

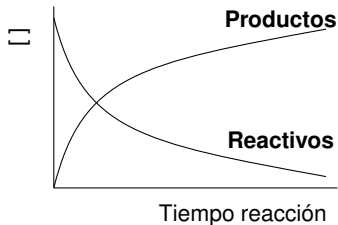
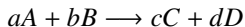


## Estado de equilibrio

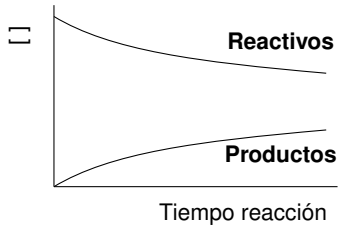
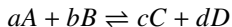
- 1 Reactivos y Productos en contacto.
- 2 El equilibrio no se abandona, excepto si varían la P o la T<sup>a</sup>.

# Introducción

Procesos Irreversibles



Procesos Reversibles

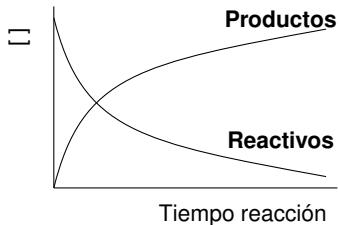
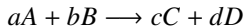


## Estado de equilibrio

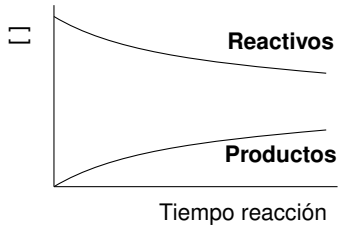
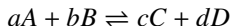
- 1 Reactivos y Productos en contacto.
- 2 El equilibrio no se abandona, excepto si varían la P o la T<sup>a</sup>.
- 3 Equilibrio  $\implies v_d = v_i$ .

# Introducción

Procesos Irreversibles



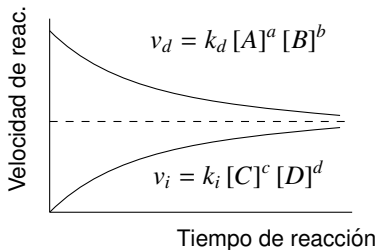
Procesos Reversibles



## Estado de equilibrio

- 1 Reactivos y Productos en contacto.
- 2 El equilibrio no se abandona, excepto si varían la P o la T<sup>a</sup>.
- 3 Equilibrio  $\implies v_d = v_i$ .
- 4 Estado dinámico.  $[ ]_{eq,react}$  y  $[ ]_{eq,prod}$  son constantes.

# Constante de Equilibrio I



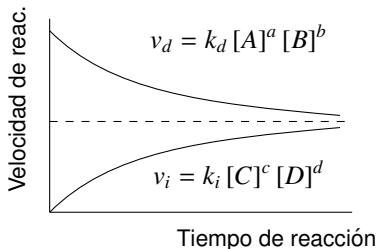
$$v_d = v_i \Rightarrow k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$

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

Donde  $K_c$  es la constante de equilibrio, que solamente depende de la temperatura.

$$[K_c] = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x$$

# Constante de Equilibrio I



$$v_d = v_i \Rightarrow k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$

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

Donde  $K_c$  es la constante de equilibrio, que solamente depende de la temperatura.

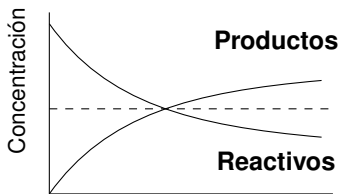
$$[K_c] = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x$$

Si tomamos la LAM en cualquier momento de la reacción, tenemos Q (cociente de reacción),

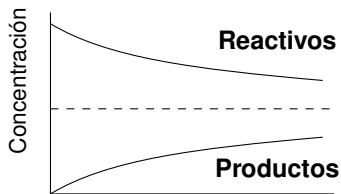
- 1 Si  $Q=K \Rightarrow$  Equilibrio
- 2 Si  $Q < K \Rightarrow$  La reacción ocurre de izquierda a derecha
- 3 Si  $Q > K \Rightarrow$  La reacción ocurre de derecha a izquierda



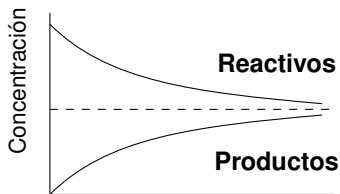
# Constante de Equilibrio II - Tipos de Equilibrio



Tiempo de reacción  
 $K \uparrow \Rightarrow$  Eq. desplazado a productos



Tiempo de reacción  
 $K \downarrow \Rightarrow$  Eq. desplazado a reactivos



Tiempo de reacción  
 $K \approx 1 \Rightarrow [React.]_{eq} \approx [Prod.]_{eq}$

# Constante de Equilibrio III

## EQUILIBRIO HOMOGÉNEO ENTRE GASES

$$\boxed{K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}} \Rightarrow \boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta v}}$$

Siendo  $p_x$  las presiones parciales de cada gas.  $[K_c] = (\text{atm})^x$   
Recordar Ley de Dalton de los gases,  $P_T = \sum P_i = \sum x_i P_T$ .

## EQUILIBRIO HETEROGÉNEOS

Las [ ] de los sólidos o líquidos puros no se incluyen en  $K_c$  ni en  $K_p$ .

## GRADO DE DISOCIACIÓN

- 1 Este parámetro indica el progreso de la reacción
- 2 Tanto por uno de moléculas disociadas  $\Rightarrow 0 < \alpha < 1$

$$\alpha = \frac{\text{moles que han reaccionado}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n} \quad \alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100$$

# Principio de Le Châtelier

# Principio de Le Châtelier

## Concentración $A + B \rightleftharpoons C + D$

- Si  $\uparrow$  [ ] Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los productos
- Si  $\downarrow$  [ ] Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los reactivos

# Principio de Le Châtelier

## Concentración $A + B \rightleftharpoons C + D$

- Si  $\uparrow [ ]$  Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los productos
- Si  $\downarrow [ ]$  Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los reactivos

## Presión $\Delta P$ por cambio de volumen

- Añadir o eliminar un componente gaseoso  $\Rightarrow \Delta [ ]$ .
- Añadir un gas inerte a  $V=\text{cte}$  no afecta al equilibrio.
- Si  $\uparrow P \Rightarrow \downarrow V \Rightarrow \uparrow [ ] \Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia el menor  $n$ .
- Si  $\downarrow P \Rightarrow \uparrow V \Rightarrow \uparrow [ ] \Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia el mayor  $n$ .

# Principio de Le Châtelier

## Concentración $A + B \rightleftharpoons C + D$

- Si  $\uparrow$  [ ] Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los productos
- Si  $\downarrow$  [ ] Reactivos  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los reactivos

## Presión $\Delta P$ por cambio de volumen

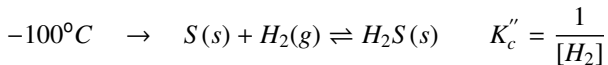
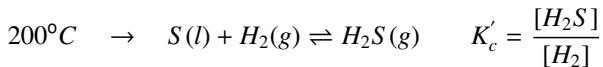
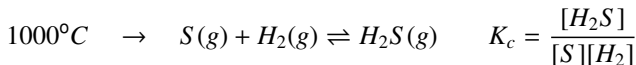
- Añadir o eliminar un componente gaseoso  $\Rightarrow \Delta$  [ ].
- Añadir un gas inerte a  $V=\text{cte}$  no afecta al equilibrio.
- Si  $\uparrow P \Rightarrow \downarrow V \Rightarrow \uparrow$  [ ]  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia el menor n.
- Si  $\downarrow P \Rightarrow \uparrow V \Rightarrow \uparrow$  [ ]  $\Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia el mayor n.

## Temperatura $A + B \rightleftharpoons C \quad \Delta H < 0$

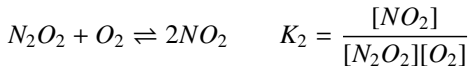
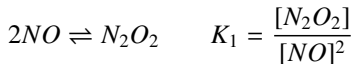
- Si  $\uparrow T^a \Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los reactivos
- Si  $\downarrow T^a \Rightarrow$  La reacción se desplaza hacia los productos

# Equilibrios Heterogéneos y Reacciones por etapas

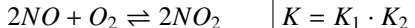
## Reacciones Heterogéneas



**Reacciones por etapas** La LAM no se cumple para la etapa global.

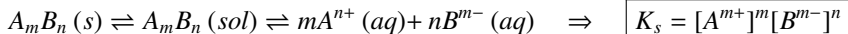


La reacción total y su constante de equilibrio vendrá dada por,



## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

- Se forma un compuesto iónico.
- Aparición de un precipitado en equilibrio con la disolución.
- Disolución Saturada  $\Rightarrow$  [soluto]  $\equiv$  solubilidad



$K_s$  es el producto de solubilidad o constante de solubilidad.

Las [ ] en  $\frac{mol}{l} \Rightarrow$  **Solubilidad molar** ó  $\frac{g}{l} \Rightarrow$  solubilidad.

## PRODUCTO IÓNICO

$Q_s = [A^{m+}]^m [B^{m-}]^n < K_s \Rightarrow$  No existe Precipitado, disolución insaturada.

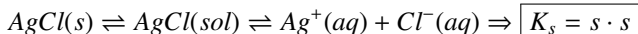
$Q_s = [A^{m+}]^m [B^{m-}]^n > K_s \Rightarrow$  Existe Precipitado, disolución sobresaturada

$Q_s = [A^{m+}]^m [B^{m-}]^n = K_s \Rightarrow$  Disolución Saturada.



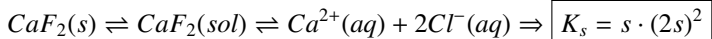
# Ejemplos Estequiométricos del producto

## Catión y Anión monovalentes



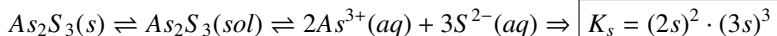
$$s = \sqrt{K_s}$$

## Catión divalente y Anión monovalente



$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

## Catión trivalente y Anión divalente



$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

## APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

- **Disminución de solubilidad**       $A_mB_n (s) \rightleftharpoons mA^{n+} (aq) + nB^{m-} (aq)$

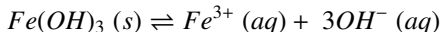
Al adicionar  $x$  Molar de  $B^{m-}$ , la  $[B^{m-}] = ns + x$ ;

Si  $ns < 5\% x \Rightarrow [B^{m-}] = x$  y la solubilidad sería,

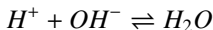
$$k_s = (ms)^m x^n \quad \Rightarrow \quad s = \left( \frac{K_s}{m^m x^n} \right)^{1/m}$$

- **Aumento de solubilidad**

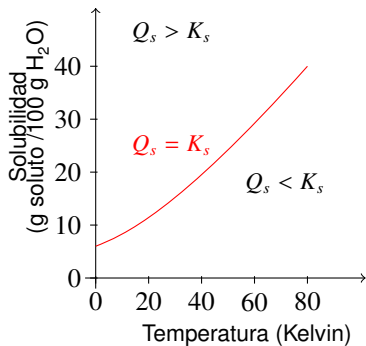
Se añaden ácidos o bases, sustancias que generen complejos, redox,...



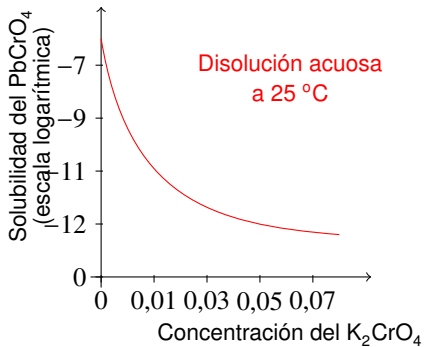
Al añadir ácidos,  $H^+$ , se disuelve precipitado para contrarrestar la pérdida de  $OH^-$  ya que se produce la reacción



# Diagramas de solubilidad



Solubilidad del KCl en H<sub>2</sub>O



Efecto de ión común producido por el K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>