

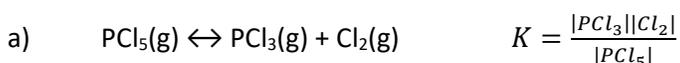
Lectura 3 EQUILIBRIO QUÍMICO

Primero un poco de ayuda con los últimos ejercicios:

La constante de equilibrio en principio siempre debe contener la concentración de las especies involucradas, sin embargo hay algunas notables excepciones:

- 1) Cuando hay más de una fase involucrada en el equilibrio, por ejemplo la fase gas y la fase líquida, o la fase sólida y la acuosa. En el primer caso: fase líquida y gaseosa, usualmente solo escribimos lo que aparece en la fase de estudio (a los gases no los incluimos en la fase líquida o a las especies de la fase líquida no las incluimos en la fase vapor). En el segundo caso, **a las especies en fase sólida** nunca se les incluye en la constante de equilibrio.
- 2) Cuando uno de los reactivos es además el disolvente de la reacción. (Esto comúnmente ocurre con el agua, aunque no siempre)

Tomando en cuenta lo anterior, las respuestas a los ejercicios de la lectura 2:



$$K = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+||\text{HSO}_4^-|}{|\text{H}_2\text{SO}_4||\text{H}_2\text{O}|}$$

La reacción anterior si se lleva a cabo en disolución acuosa, el agua no debe aparecer en la constante de equilibrio. Una de las razones para no incluirla es que la concentración de esta especie (el agua) es tan alta en comparación a los otros reactivos, que su concentración no se modifica, es una constante. Si el agua desaparece de la expresión del equilibrio, también modificamos a la especie H_3O^+ , ahora simplemente la escribimos como H^+ . Es por esto que la disociación de un ácido (en agua) suele escribirse simplemente como:



(Esto lo analizaremos con detalle cuando hablemos del equilibrio Acido-Base)



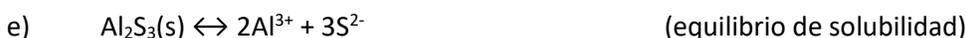
$$K = \frac{|\text{NH}_4^+||\text{OH}^-|}{|\text{NH}_3|}$$

(Aquí también eliminamos al agua si la reacción se efectúa en medio acuoso)



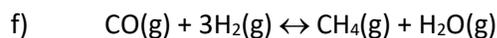
$$K = \frac{|\text{Cu}(\text{NH}_3)_4|^{2} |\text{AcO}^-|^4}{|\text{Cu}_2(\text{AcO})_4| |\text{NH}_3|^8}$$

(Observa los exponentes de cada una de las especies en la ecuación anterior)



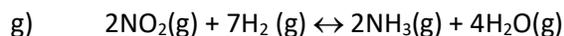
$$K_{ps} = |\text{Al}^{3+}|^2 |\text{S}^{2-}|^3$$

(La fase sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio)



$$K = \frac{|\text{CH}_4| |\text{H}_2\text{O}|}{|\text{CO}| |\text{H}_2|^3}$$

Observa como el agua **NO** es el disolvente por lo que **debe** aparecer en la constante



$$K = \frac{|\text{NH}_3|^2 |\text{H}_2\text{O}|^4}{|\text{NO}_2|^2 |\text{H}_2|^7}$$

Igual que en el caso anterior el agua no es un disolvente por lo que debe aparecer en la constante de equilibrio.

La importancia del valor de la constante de Equilibrio:

Considera el siguiente equilibrio químico: $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$

Cuando se lleva a cabo la reacción química a 380°C la constante de equilibrio tiene un valor $K = 15$

- 1) Es importante mencionar la temperatura pues recuerda que el valor de la constante se modifica con la temperatura
- 2) Con frecuencia existe la duda de si la contante de equilibrio debe tener unidades (por ejemplo en este caso correspondería a $(\text{mol/L})^{-2}$). En este momento basta precisar que la constante termodinámica no debe llevar unidades, pues depende de un parámetro que se llama "actividad" que la hace adimensional. Usualmente la escribimos en términos de concentración (que es en principio equivalente), y algunos autores usan unidades, pero muchos otros no. Yo prefiero usar esta costumbre (no usar unidades) para mantener los conceptos simples.

Si en un reactor de 5L a 380° C colocamos 5 mol de CO y 5 mol de H₂

¿Qué esperaríamos observar a medida que avanza la reacción?

	$\text{CO}_{(g)}$	$+ 2\text{H}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
Inicialmente:	5 mol	5 mol		0 mol
Concentración Inicial:	1M	1M		0 M
Reacciona:	x	2x		
Al equilibrio Tendremos:	1 - x	1 - 2x		x

$$K = \frac{|\text{CH}_3\text{OH}|}{|\text{CO}| |\text{H}_2|^2} = \frac{(x)}{(1-x)(1-2x)^2} = 15$$

(Inicial – lo que reacciona)

Al cuadro anterior le llamamos **CUADRO DE BALANCE DE MATERIA** y es muy importante. Este requiere algo de explicación: Nota que lo importante en el equilibrio es la concentración (mol/L o M) y no la cantidad de materia (mol).

Es claro que cada “n” mol de CO que reacciona lo hará con 5 veces esa cantidad de hidrógeno (o sea “5n”) Como la reacción se hace en un volumen fijo (5L)

Al dividir n/5L obtenemos una unidad de concentración que llamamos X: $n/5L = X$

En el caso del hidrógeno cada “n mol” de CO reacciona con “2n mol” de H₂ (nota la estequiometría de la reacción!) entonces, en el caso del H₂ reaccionan: $2(n/5L) = 2X$

Para la producción de CH₃OH: Cada “n mol” de CO que reacciona genera “n mol” de CH₃OH por lo que al estar contenido en el mismo recipiente la concentración del producto será $n/5L = X$

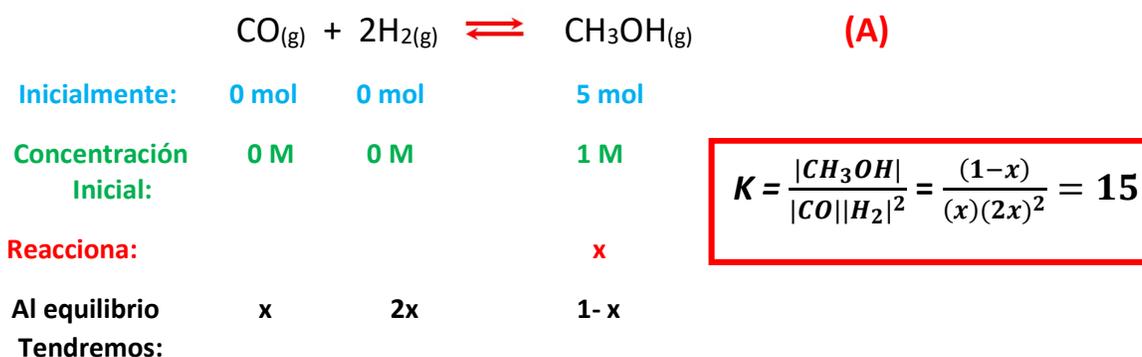
Al efectuar el balance de materia en términos de la concentración y no de la cantidad de materia (moles) facilita mucho el escribir la constante de equilibrio (en términos de X, como en el recuadro en rojo), esto nos permite plantear y resolver la ecuación resultante (claramente esto requerirá algo de práctica de tu parte, o sea ¡ejercicios!).

En los problemas relacionados con equilibrio químico solo hay dos opciones:

- Conocemos el valor de la constante de equilibrio y con ella podemos calcular las concentraciones al equilibrio.
- Conocemos o inferimos las concentraciones al equilibrio y con ellos calculamos la constante.

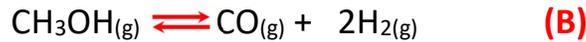
En cualquiera de estas dos opciones es de suma importancia escribir correctamente el balance de materia (el cuadro anterior) pues a partir de este podemos resolver cualquier problema....

¿Cómo plantearíamos nuestro problema si en el equilibrio anterior lo único que agregamos al reactor de 5 L son 5 mol de CH₃OH? (es decir solo agregamos “productos” y nada de “reactivos”) Considerando que la temperatura de reacción es la misma (380°C) la constante de equilibrio DEBE valer lo mismo (15) entonces, nuestro balance de materia debe escribirse como:



A algunos alumnos esta opción los confunde un poco pues si partimos de CH₃OH, ésta sustancia es ahora el reactivo ¿no?

Pues adelante: podemos entonces cambiar la reacción a una forma que te resulte más cómoda solo que cuidado!! Mira con detalle el siguiente procedimiento:

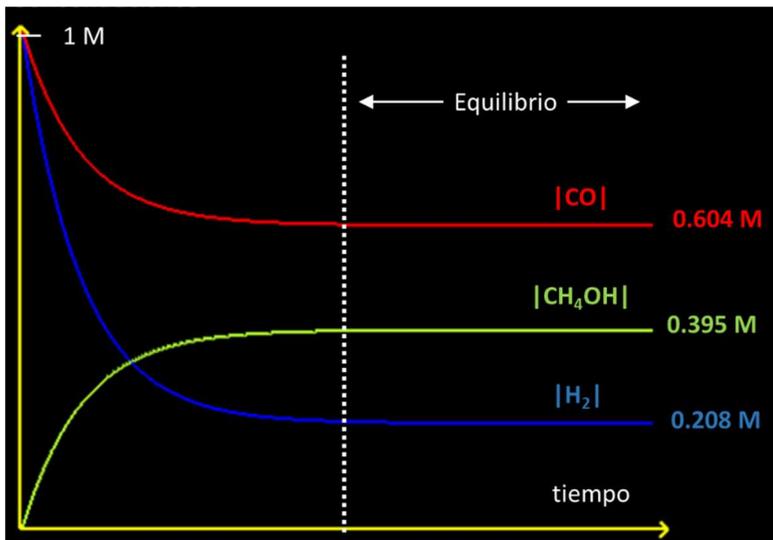


Inicialmente:	5 mol	0 mol	5 mol
Concentración Inicial:	1 M	0 M	0 M
Reacciona:	x		
Al equilibrio Tendremos:	1- x	x	2x

$$K^* = \frac{|\text{CO}||\text{H}_2|^2}{|\text{CH}_3\text{OH}|} = \frac{(x)(2x)^2}{(1-x)} = \frac{1}{15} = 0.066$$

Parece idéntico, pero observa el valor de la constante. No es el mismo. El valor de la constante es la relación entre la concentración de productos y reactivos, en la reacción (A) el valor de 15. Al ser mayor que 1 nos indica que la sustancia más abundante en el equilibrio es CH_4OH , y esto no va a cambiar aunque escribamos la reacción al revés. Por esto al cambiar el sentido de la reacción como en (B), es necesario invertir el valor de la constante (que ahora es 0.066) lo que indica que en el cociente productos/reactivos, la sustancia más abundante en el equilibrio (la más concentrada) es el CH_4OH , o sea, lo mismo que decía antes de invertir la reacción.

Ahora observa lo que sucede con las concentraciones en ambos casos. En el primer caso llenamos el reactor con 1M de CO y 1M de H_2 :



Observa que la concentración de hidrógeno disminuye más rápidamente que la de CO, esto es debido al coeficiente estequiométrico de la reacción.

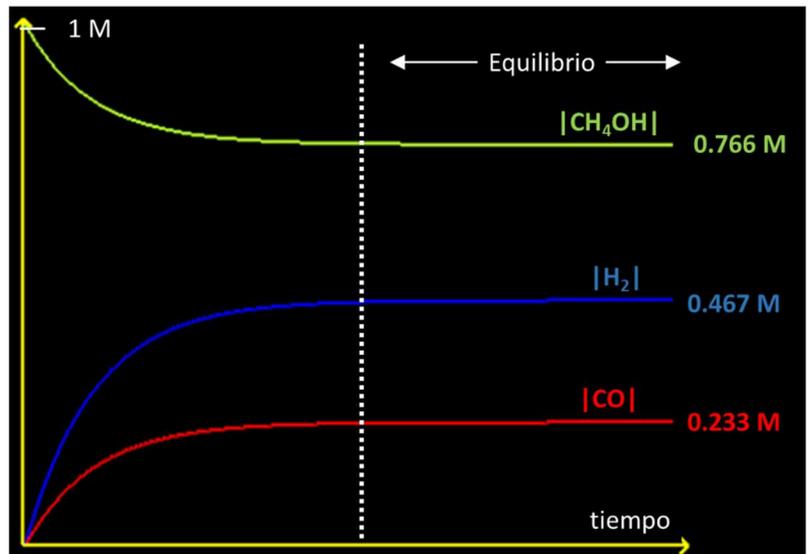
Cuando el sistema alcanza el equilibrio:

$$K = \frac{0.395}{(0.604)(0.208)^2} = 15$$

En el segundo caso la condición de equilibrio también se cumple aunque hayamos usado al metanol (CH_4OH) como materia prima, en lugar de CO y H_2 . En ambos casos se cumple:

$$K = \frac{|\text{CH}_3\text{OH}|}{|\text{CO}||\text{H}_2|^2} = 15 \quad \text{o}$$

$$K^* = \frac{|\text{CO}||\text{H}_2|^2}{|\text{CH}_3\text{OH}|} = 0.066$$



Quizá te confunda un poco (o un mucho) el hecho de que si en ambas reacciones partimos de una concentración 1M de los reactivos ¿Por qué las concentraciones al equilibrio no son las mismas en ambos casos? Parecería que las condiciones son iguales pero no son así.

Considera por un momento que la reacción:



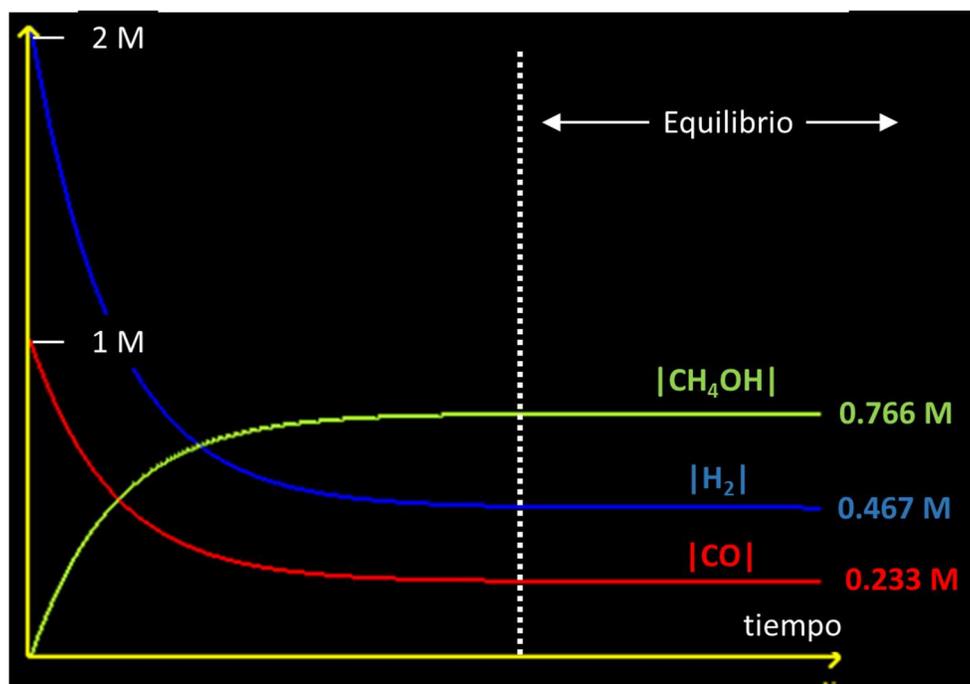
Es perfectamente irreversible... esto es, solo ocurre hacia la derecha. Si partimos de una concentración 1M CH_3OH ¿Cuál esperaríamos que fuese la concentración de H_2 y de CO cuando todo el metanol se hubiese transformado? Debe ser claro que 2M para H_2 y 1M para CO .

O sea que partir de una concentración 1 M de H_2 y 1 M CO no es equivalente a partir de una concentración 1M CH_3OH

Pero partir de 2 M de H_2 y 1 M de CO si lo es. Observa la gráfica siguiente y los valores de las especies involucradas cuando se alcanza el equilibrio en esta reacción y compáralos con los anteriormente ilustrados:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$2\text{H}_2_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
Inicialmente:	5 mol		10 mol		0 mol
Concentración Inicial:	1M		2M		0 M
Reacciona:	x		2x		
Al equilibrio Tendremos:	1 - x		2 - 2x		x

$$K = \frac{|\text{CH}_3\text{OH}|}{|\text{CO}||\text{H}_2|^2} = \frac{(x)}{(1-x)(2-2x)^2} = 15$$



Debe ser claro que independientemente de que “lado” de la reacción comencemos, las concentraciones al equilibrio serán las mismas si ambos puntos de partida son equivalentes.

Claramente para resolver esta clase de problemas es necesario plantear correctamente nuestro balance de materia.

En los casos analizados es fácil hacerlo pues si solo agregamos metanol e hidrógeno a nuestro reactor, (independientemente de cuanto hayamos agregado) lo único que ocurrirá en el sistema es que parte de estas sustancias se consumirán (nunca en su totalidad) para producir metanol.

Lo mismo es cierto si comenzamos nuestro proceso llenando nuestro reactor únicamente con metanol, pues en este caso lo único que puede ocurrir es que parte del metanol se consuma (aunque nunca completamente) para producir CO e hidrógeno.

En ambos casos es sencillo plantear la tabla de balance de materia pues podemos identificar el sentido de la reacción y plantear cual(es) sustancia(s) se consume(n) y cual(es) se produce(n) y en nuestro balance de materia.

¿Qué pasa si se nos ocurre llenar nuestro reactor con 1M de todas las sustancias: metanol CO e hidrógeno? ¿Podemos saber qué ocurrirá y con ello plantear nuestro balance de materia?

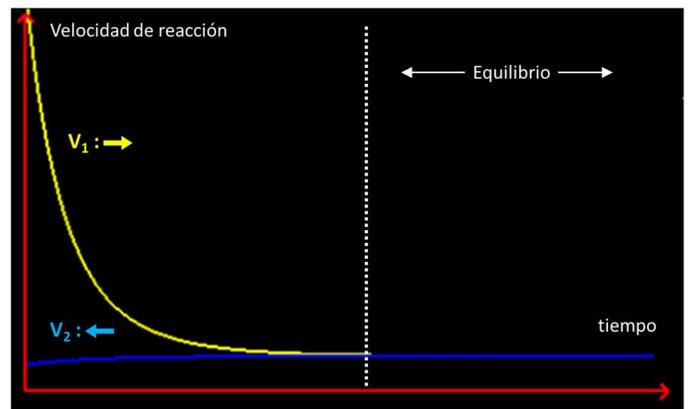
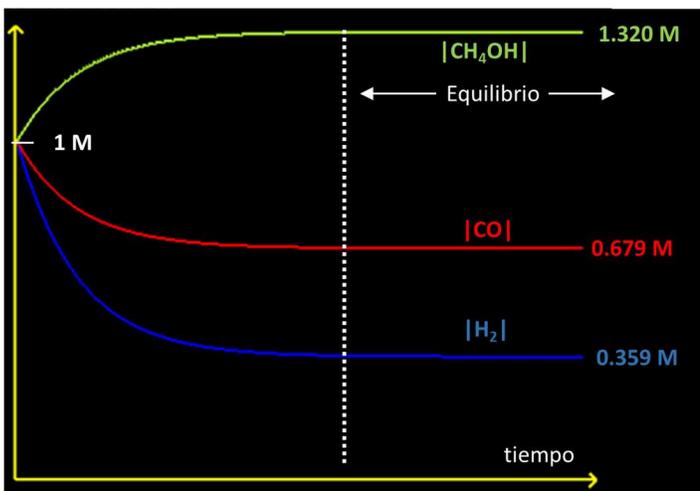
Lo que se hace es evaluar la condición inicial y compararla con lo que sabemos será la condición de equilibrio: Sabemos que inicialmente $|H_2| = |CO| = |CH_3OH| = 1M$

Entonces la relación de concentraciones (de forma idéntica a como evaluamos el equilibrio) vale:

$$Q = \frac{|CH_3OH|}{|CO||H_2|^2} = \frac{(1)}{(1)(1)^2} = 1$$

Nota que claramente el sistema no está al equilibrio, pues **en el equilibrio** esta relación = 15. O sea que inicialmente la concentración de CO y H₂ es más alta de lo que será al equilibrio. Lo que sucederá en nuestro sistema es que parte del CO y de H₂ se consumirán (disminuyendo su concentración) incrementando entonces la concentración de Metanol, hasta que la relación de concentraciones alcance un valor de 15.

En términos de la cinética del proceso podemos estar seguros que inicialmente la velocidad hacia la derecha es mayor que hacia la izquierda pero al paso del tiempo se igualarán:

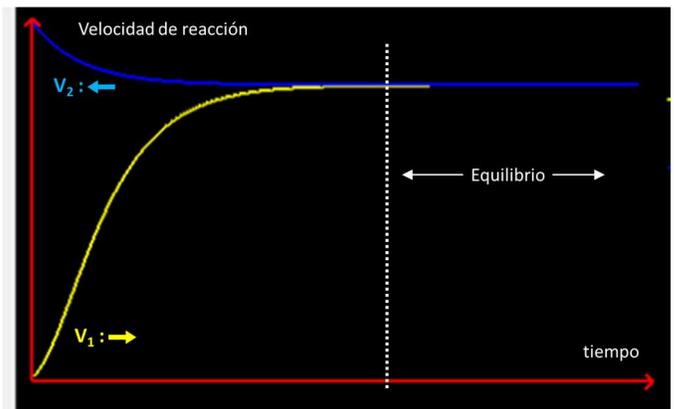
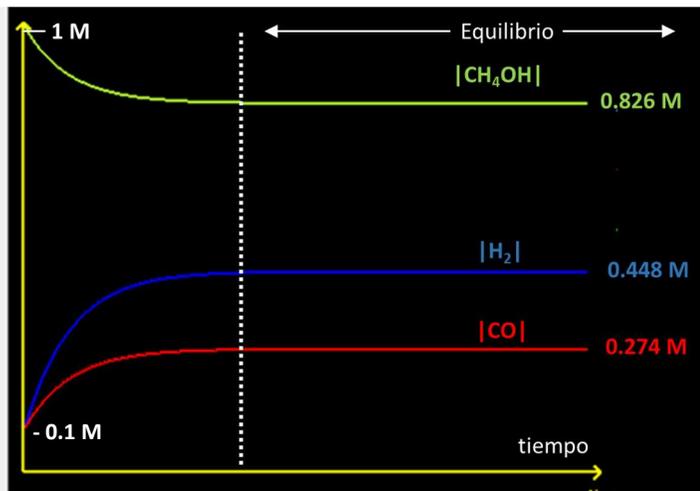


¿Qué hubiera sucedido si al inicio de la reacción colocamos 0.1 M de H₂, 0.1 M de CO y 1 M de metanol?

Entonces la relación de concentraciones evaluada al inicio del proceso:

$$Q = \frac{|\text{CH}_3\text{OH}|}{|\text{CO}||\text{H}_2|^2} = \frac{(1)}{(0.1)(0.1)^2} = 1000$$

Que es mucho mayor que 15. Por lo que en este momento hay más metanol del que habrá en el equilibrio. Inicialmente parte del metanol se consumirá para generar CO e Hidrógeno. Al inicio del proceso la velocidad a la izquierda es mayor que hacia la derecha, pero ira disminuyendo hasta que se igualen y alcancen el equilibrio:



En resumen:

- Si al evaluar nuestro sistema $Q < K_{eq}$, indica que en ese momento la proporción: productos/reactivos es menor que la que habrá en el equilibrio. Para alcanzar el equilibrio parte de los "reactivos" se transformarán en "productos"
- Si al evaluar nuestro sistema $Q > K_{eq}$, indica que en ese momento la proporción: productos/reactivos es mayor que la que habrá en el equilibrio. Para alcanzar el equilibrio parte de los "productos" se transformarán en "reactivos".

Usando **Q** para evaluar nuestro sistema podemos saber si se encuentra o no al equilibrio y además podemos saber que le sucederá a nuestro sistema para alcanzar el equilibrio. Con esta información podemos plantear correctamente nuestro balance de materia.

Tarea:

(Estén pendientes... se las envío por correo. Primero estudien esta lectura y ya saben si tienen dudas escríbanme un correo a: amarin.fq@gmail.com)