

Lectura 4 EQUILIBRIO QUÍMICO Ley de acción de masas

Una de las formas en que se manifiesta que el equilibrio químico es un proceso dinámico es cuando lo perturbamos de alguna manera.

Para poder tener un pequeño marco de referencia primero consideremos ¿Qué sucede con un proceso IRREVERSIBLE en comparación con uno REVERSIBLE (es decir un proceso que presenta equilibrio químico) cuando ambos se someten a perturbaciones semejantes?

Primero considera el siguiente proceso IRREVERSIBLE: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Que esperaríamos que sucediera si en un reactor de 1 L colocamos 2 mol de H_2 , y 1 mol de O_2 (¡Qué bueno que esta reacción es imaginaria! Pues es casi seguro que explotaría el reactor pues la reacción es MUY violenta). Pero supongamos que no hacemos volar el reactor..... Terminaríamos con 2 mol (o 36g) de agua..... Perfecto.

¿Qué sucedería si al final de este proceso agregamos 1g de H_2 (0.5 mol)? Nos esperamos un ratito, nos asomamos al reactor y encontramos que éste contendría los mismos 36g de agua y 1g de hidrógeno... o sea: no ha ocurrido (ni ocurrirá) nada.

Comparemos con lo que se observaría en el siguiente proceso REVERSIBLE: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$

Si iniciamos en nuestro reactor con 1 mol de H_2 y 1 mol de Br_2 , después de un rato evaluamos el sistema y observamos que la concentración de $\text{H}_2 = 0.62 \text{ M}$, $\text{Br}_2 = 0.62 \text{ M}$, mientras que la de HBr es de 0.759 M . Después de un rato volvemos a evaluar la reacción y las concentraciones no han cambiado desde la última vez. O sea que nuestro sistema ya ha alcanzado el equilibrio.

Claramente la constante en nuestras condiciones de reacción vale: $K_{\text{eq}} = 1.5$ (has el cálculo de la constante basado en las concentraciones señaladas... espero llegues al mismo resultado!) ¿Qué sucederá ahora si agregamos algo de hidrógeno a nuestro sistema? (igual que en la reacción de obtención de agua...)

Si agregamos 1g de H_2 al sistema (0.5 mol), nos esperamos un ratito y evaluamos nuevamente las concentraciones encontraríamos lo siguiente: $\text{Br}_2 = 0.5406 \text{ M}$, $\text{H}_2 = 1.0406 \text{ M}$, $\text{HBr} = 0.9186 \text{ M}$

Primero evaluamos nuestro sistema y encontramos que $Q = 1.5$ por lo tanto $Q = K_{\text{eq}}$ por lo que nuestro sistema está nuevamente al equilibrio (ojo: si te hiciste bolas, repasa la lectura anterior donde hablamos de Q). Podemos entonces darnos cuenta de un par de cosas importantes.

A pesar de que perturbamos a nuestro sistema (agregando H_2) y consecuentemente lo sacamos del equilibrio, (paréntesis: ¡has el cálculo de Q usando las siguientes condiciones: $\text{H}_2 = 1.12 \text{ M}$, $\text{Br}_2 = 0.62 \text{ M}$ y $\text{HBr} = 0.759 \text{ M}$!) Usando las concentraciones anteriores (las que están en rojo) podemos concluir que el sistema no está al equilibrio pues $Q \neq K_{\text{eq}}$, estas concentraciones (en rojo) corresponden a las condiciones iniciales DESPUES de perturbar a nuestro sistema que estaba en equilibrio, (cuando agregamos 0.5 mol de H_2 a nuestro sistema en equilibrio)

Lo interesante es que el equilibrio se reestableció pues al evaluar después de un tiempo nuestro sistema después de perturbarlo, (las concentraciones azules) encontramos que $Q = K_{\text{eq}}$. Esto se observa siempre: Cuando perturbamos un equilibrio (aumentando un poco o disminuyendo un poco) la concentración de alguna de las especies involucradas en el mismo, el equilibrio volverá a reestablecerse eventualmente.

¿Qué sucedió en el sistema? Nota que la concentración inicial de H₂ **DESPUÉS** de la perturbación era **1.12M** y al equilibrio (cuando vuelve a alcanzarse) es de **1.04 M**, o sea que disminuyó, (la de Br₂ NECESARIAMENTE también disminuye de 0.62 hasta 0.54 M). Esto siempre se observa: **“Cuando perturbamos a un sistema en equilibrio, el estado de equilibrio eventualmente vuelve a alcanzarse tal que el sistema contrarresta (o minimiza) parte de la perturbación introducida.”** Esto se conoce como el Principio de Le Châtelier, (en honor a Henri-Louis Le Châtelier quien reconoció este comportamiento).

Es importante señalar que el nuevo estado de equilibrio será distinto al original, en nuestro caso las concentraciones **verdes** (equilibrio original) son distintas a las **azules** (después de la perturbación) pero el valor de la constante de equilibrio permanece invariante.

¿Por qué sucede esto? Si consideramos la **cinética** de las reacciones en equilibrio esto es fácil de explicar:

Originalmente, cuando el sistema alcanzó el equilibrio: $H_2 + Br_2 \xrightleftharpoons[V_2]{V_1} 2HBr$ $v_1 = v_2$ (condición de equilibrio).

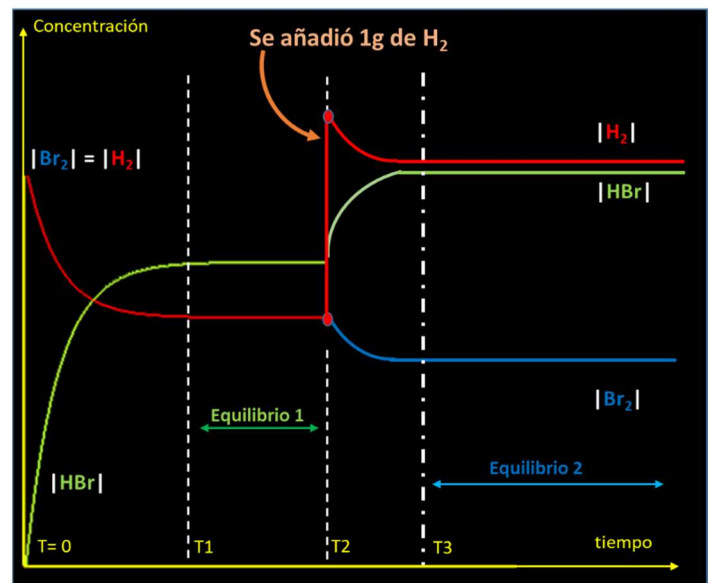
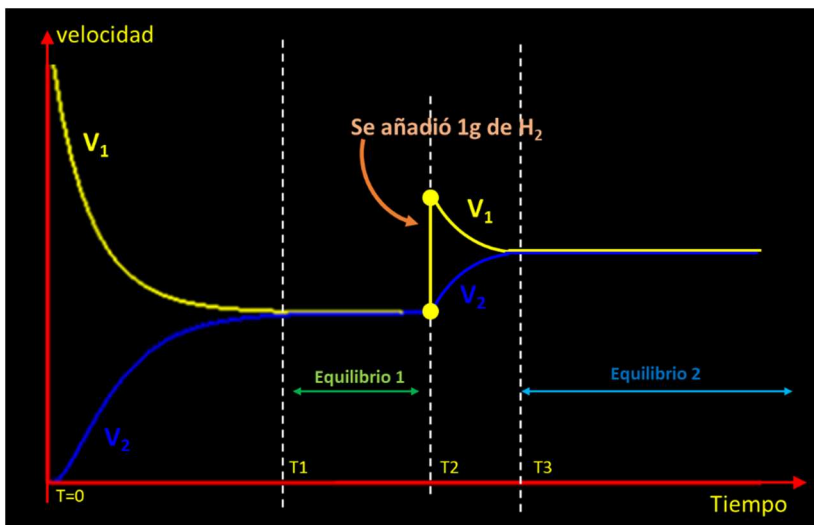
Como recordarás: $V_1 = k_1 |H_2| |Br_2| = a$ (por darle un valor) y $V_2 = k_2 |HBr|^2 = a$ **a: → o ←**

¿Qué sucede cuando agregamos 1g de hidrógeno? Como $|H_2| > |H_2|$ (estoy usando el código de colores descrito anteriormente) entonces ahora $V_1 = k_1 |H_2| |Br_2| = b$ donde **b > a** **b: →**

Pero $V_2 = k_2 |HBr|^2 = a$ (no hemos modificado |HBr|). Por lo que cuando consideramos ambos procesos (v_1 y v_2) ¿Cuál será la resultante? **→ + ← = ??** ¡¡ **→** !!

Podemos concluir que como resultado de ambos procesos (que en el equilibrio eran iguales y no observábamos cambios en el sistema), ahora, como resultado de la perturbación: $V_1 > V_2$ por lo que notamos un cambio en el sistema (en este punto hay demasiados reactivos, $Q < K_{eq}$) y podemos notar que a partir de la adición de H₂, el H₂ y Br₂ comienzan a consumirse (la resultante de ambos procesos es: **→**) incrementando la cantidad (y desde luego, la concentración) de HBr que hay en nuestro sistema.

A medida que se consumen H₂ y Br₂, V_1 comienza a disminuir gradualmente, y debido a que se ha ido incrementado la cantidad de HBr, V_2 ha ido incrementando también gradualmente. Simplemente llega un momento que V_1 vuelve a ser igual a V_2 por lo que **el sistema vuelve a alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el cual la relación productos/reactivos sigue valiendo lo mismo: es decir K_{eq} no se altera por esta perturbación.** Esto se ilustra en las siguientes gráficas:



Por si te confundes (breve explicación de las gráficas):

La reacción inicia en $T=0$ en este momento no hay HBr en el sistema por lo que $V_1 \gg V_2=0$. Como inicialmente agregamos lo mismo de Br_2 que de H_2 las concentraciones disminuyen con la misma velocidad (la estequiometría de la reacción es 1:1). V_1 va disminuyendo gradualmente y V_2 aumenta gradualmente. En T_1 $V_1 = V_2$ se alcanza el estado de equilibrio (equilibrio 1) y las concentraciones de las especies ya no varían. Pasado un tiempo le metemos mano al sistema, (en T_2) y agregamos un gramo de H_2 . Nota el súbito incremento de la concentración de esta especie. Esto provoca un súbito aumento de V_1 . V_2 permanece inicialmente igual (no modificamos la concentración de HBr), por lo que en este momento, (en T_2) $V_1 \neq V_2$ y el sistema ya no está en equilibrio.

Nota que V_2 no es cero, eso significa que tanto el hidrógeno como el bromo se están produciendo todo el tiempo (a expensas de HBr) pero la velocidad a la que estas sustancias se producen (V_2) es menor que la velocidad a la que se consumen (V_1). Recuerda que V_1 es la velocidad a la cual reaccionan el bromo y el hidrógeno. Entre el tiempo T_2 y T_3 el sistema no está en equilibrio, El hidrógeno y el cloro se van consumiendo lentamente, (su concentración disminuye) y consecuentemente V_1 va disminuyendo paulatinamente. **Como la materia no desaparece** la cantidad de HBr se incrementa gradualmente (y consecuentemente su concentración aumenta) por lo que V_2 también se incrementa. **Necesariamente** llega un momento (en T_3) en el cual las velocidades se vuelven a igualar por lo que la velocidad de consumo y producción de cada sustancia es la misma, luego entonces las concentraciones ya no varían y el sistema ha alcanzado un **nuevo** estados de equilibrio (equilibrio 2). Nota que este es diferente que el anterior, (las concentraciones de las especies no son iguales que en el equilibrio 1 pero la relación reactivos/ productos sigue inalterada. (K_{eq} es constante)

El Balance de materia para estas etapas es el siguiente:

(Entre T_0 y T_1)

	$Br_{2(g)}$	+	$H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2HBr_{(g)}$
Inicialmente:	1 mol		1 mol		0 mol
Concentración Inicial:	1M		2M		0 M
Reacciona:	X		X		
Al equilibrio Tendremos:	$1 - X$		$1 - X$		$2X$

$$K_{eq} = \frac{|HBr|^2}{|Br_2||H_2|} = \frac{(2X)^2}{(1-x)(1-x)}$$

Observa que si conocemos el valor de la constante podríamos despejar X y resolver la ecuación:

$$K_{eq}(1-X)^2 = 4X^2 \quad \text{o} \quad K_{eq}(1-2X+X^2) = 4X^2 \quad \text{o} \quad (K_{eq} - 4) X^2 - (2 K_{eq})X + K_{eq} = 0$$

Que no es otra cosa que una simple ecuación cuadrática. ¿Cuál de las dos raíces escogemos? (recordarás que tiene dos raíces una positiva y una negativa) SIEMPRE escogeremos aquella que al **sustituir X en nuestro balance de materia** nos arroje concentraciones positivas (una concentración negativa no tiene sentido físico, solo es el resultado de la ecuación cuadrática).

En nuestro caso si sabemos que $K_{eq} = 1.5$ entonces $X_1 = 0.38$ y $X_2 = -0.38$ (como $HBr = 2X$, la X que resuelve el problema TIENE que ser X_1).

Con lo que:

$$|H_2| \text{ al equilibrio} = (1-X) = 0.62 \text{ M,}$$

$$|Br_2| \text{ al equilibrio} = (1-X) = 0.62 \text{ M}$$

$$|HBr| \text{ al equilibrio} = 2X = 0.76 \text{ M}$$

Ahora bien ¿qué sucede entre $T = T_1$ y $T=T_2$? Pues ocurre V_1 y v_2 pero a la misma velocidad por lo que en este intervalo de tiempo: $|H_2| = 0.62\text{M}$, $|Br_2|= 0.62\text{M}$ y $|HBr| = 0.76\text{M}$

Pero en $T= T_2$ perturbamos al sistema (agregamos 0.5 mol de H_2 , debes acordarte que en nuestro planteamiento inicial mencionamos que el reactor era de 1L), sabemos que $Q < K_{eq}$ por lo que hay muchos reactivos y el sistema los consumirá para llegar al equilibrio. Podemos entonces plantear el siguiente balance de materia:

	$Br_{2(g)}$	+	$H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2HBr_{(g)}$
Inicialmente:	0.62 mol		1.12 mol		0.76 mol
Concentración Inicial:	0.62 M		1.12 M		0.76 M
Reacciona:	X		X		
Al equilibrio Tendremos:	0.62 - X		1.12 - X		0.76 + 2X

$$K_{eq} = \frac{|HBr|^2}{|Br_2||H_2|} = \frac{(0.76 + 2X)^2}{(0.62 - x)(1.12 - x)} = 1.5$$

Claramente ahora las ecuaciones son un poco más “talachudas” pero se puede resolver analíticamente pues sigue siendo tan solo una ecuación de segundo grado. En este caso la X que resuelve el problema es $X= 0.079$ (intenta resolver las ecuaciones cuadráticas ¡no duele!).

Al llegar a T_3 , V_1 disminuyó (en comparación a su valor en T_2) y vuelve a ser igual a V_2 que fue aumentando gradualmente desde T_2 .

A partir de T_3 el sistema vuelve a estar en un estado de equilibrio, (equilibrio 2) transformándose todo el tiempo pero manteniendo las concentraciones de las especies inalteradas:

En T_3 :

$$|H_2| \text{ al equilibrio} = (1.12-X) = 1.0406 \text{ M,}$$

$$|Br_2| \text{ al equilibrio} = (0.62-X) = 0.5406 \text{ M} \quad \text{Donde} \quad K_{eq}^{T1} = K_{eq}^{T3} = 1.5$$

$$|HBr| \text{ al equilibrio} = (0.76 + 2X) = 0.9186 \text{ M}$$

Nota que en la nueva posición de equilibrio el sistema consumió parte del hidrógeno que se agregó al perturbarlo.

Es por esto que el principio de Le Châtelier es un poco como la ley “contreras” (nos lleva la contraria): si perturbamos el equilibrio **umentando** la concentración de H_2 , el equilibrio se

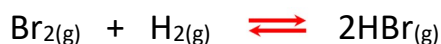
restablece **disminuyendo** parcialmente la concentración de esta sustancia (ojo: este principio no presta atención a las otras sustancias y puede conducirnos a un error, **no solo el H₂ disminuye pues el Br₂ también tiene que hacerlo** o el ¿H₂ reacciona solito y aparece de la nada HBr?).

De esta forma al perturbar el sistema (sacarlo del equilibrio) modificando la concentración de alguna de las especies presentes (ya sean reactivos o productos) lo que en realidad estamos haciendo es romper la igualdad $V_1 = V_2$ que es la condición de equilibrio.

El sistema siempre volverá a su condición de equilibrio. $V_1 = V_2$. (De ahí la importancia de entender los principios cinéticos del equilibrio químico).

Ejercicio:

Considera el mismo equilibrio que hemos trabajado hasta ahora:



Que a la temperatura de trabajo tiene una $K_{eq} = 1.5$. En esta ocasión cargamos nuestro reactor de 1L con 2 mol de Bromo y solo 1 mol de Hidrógeno.

- 1) Calcula las concentraciones de todas las especies al equilibrio.
- 2) No olvides plantear tu balance de materia para este proceso y a partir de este puedes generar la ecuación cuadrática correspondiente

Considera que una vez que el sistema alcanzó el equilibrio, agregamos una olefina que reacciona selectivamente con el $\text{Br}_{2(g)}$ presente en el reactor (eliminando un mol de Br_2 por cada mol de olefina agregada, o sea la reacción olefina : Bromo es 1:1). Si se agregó al reactor 0.5 mol de olefina, calcula las concentraciones que tendrán el Br_2 , el H_2 y el HBr cuando el sistema vuelva a alcanzar el equilibrio.

¿Qué efecto tiene en V_1 y V_2 la adición de la olefina?

¿Qué sucederá con las sustancias presentes en el sistema para alcanzar nuevamente el equilibrio?

Recuerda calcular Q y hacer tu balance de materia.

(Las respuestas a este ejercicio las tendrás junto con la siguiente lectura)