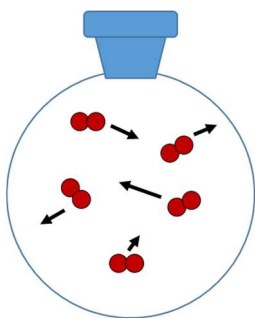


Lectura 6 EQUILIBRIO QUÍMICO.

Efecto del cambio en la temperatura en un equilibrio químico.

Antes de comenzar tendríamos que preguntarnos ¿Qué es la temperatura? Es claro que sabemos medirla y compararla, pero ¿Qué es?

Lo que entendemos como temperatura es la manifestación macroscópica de la energía de las partículas de un sistema. Desde luego uno de los sistemas más simples son las sustancias gaseosas pues en ella no hay interacciones entre las partículas que conforman esta sustancia, (cuando se comporta como un gas ideal).



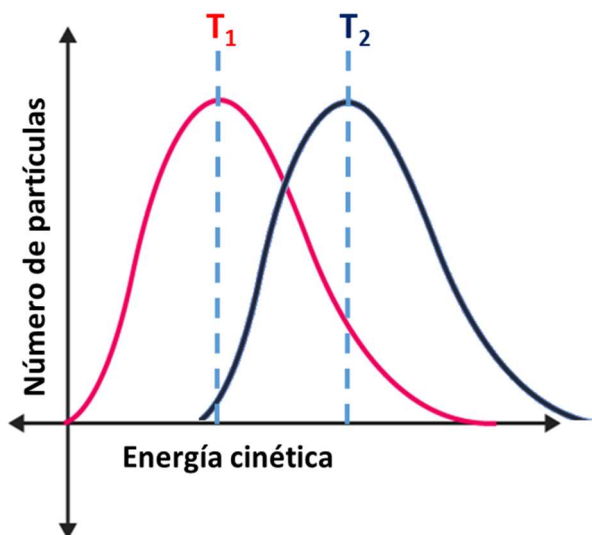
En un gas las partículas se mueven aleatoriamente en todas direcciones, y como mencionamos anteriormente la fuerza que ejercen al chocar con las paredes es lo que conocemos como presión.

¿Qué sucede cuando aumentamos la temperatura en una muestra gaseosa cuyo volumen es constante? Claramente aumenta la presión del sistema (así funcionan las ollas de presión para cocinar). ¿Por qué aumenta la presión? Como la presión es la medida de la fuerza que ejercen las partículas sobre las paredes, y según Newton $F=ma$. Como la masa de las partículas es constante esto significa que lo que modificamos

cuando calentamos la olla es la energía cinética de las partículas. Esto significa que van más rápido y por eso al chocar con las paredes ejercen más fuerza.

Lo que es realmente importante es que cuando consideramos la energía de un sistema pensamos que todas las partículas deben tener la misma energía y esto no es así. ¿Cuántas moléculas de agua hay en 1 ml de agua líquida? Aproximadamente 3.3×10^{22} moléculas, si lo piensas un poco, es razonable que no todas tengan la misma energía. De hecho fue un físico austriaco Ludwig Boltzmann quien estudió el comportamiento de los gases considerándolos como constituidos por diminutas partículas y a partir de un análisis estadístico logro explicar el comportamiento macroscópico de los materiales, él fue fundador de lo que hoy conocemos como Termodinámica estadística.

Así, cuando consideramos la energía de un sistema formado por un enorme número de partículas la energía de estas partículas no es uniforme pues muestra la siguiente distribución:



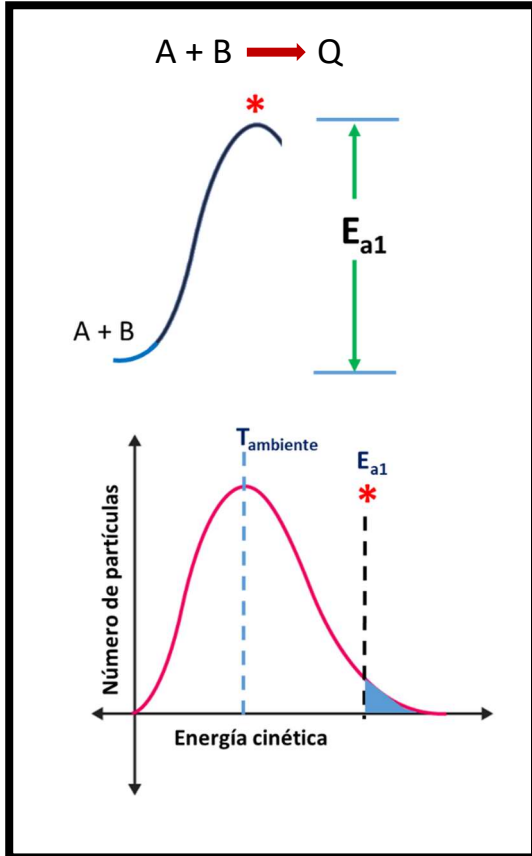
En esta figura se ilustra la distribución de la energía cinética para dos sistemas a diferente temperatura. Espero sea claro que en promedio, la energía de las partículas en el sistema a T_2 es mayor que el promedio de la energía de las partículas en el sistema a T_1 , Necesariamente la temperatura T_2 es mayor que T_1 pero también debe ser claro que en ninguno de los dos sistemas todas las partículas tiene la misma energía. Macroscópicamente lo que medimos es solo T_2 y T_1 .

¿y esto que tiene que ver con el equilibrio química? PUES TODO:

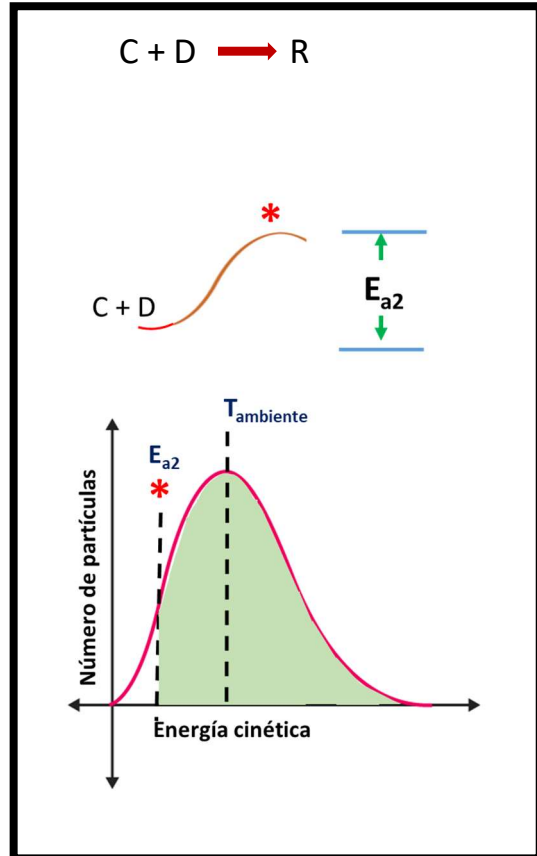
Ahora consideremos dos reacciones distintas ambas a la misma temperatura ($T=T_{\text{ambiente}}$), por lo que el promedio de la energía cinética de las partículas en ambos sistemas es el mismo.

La gran diferencia entre ambos procesos es la energía de activación que tienen que vencer para que se lleve a cabo la reacción química, (si no tienes fresco el asunto de la energía de activación da un breve repaso a la lectura 2)

Para el primer proceso:



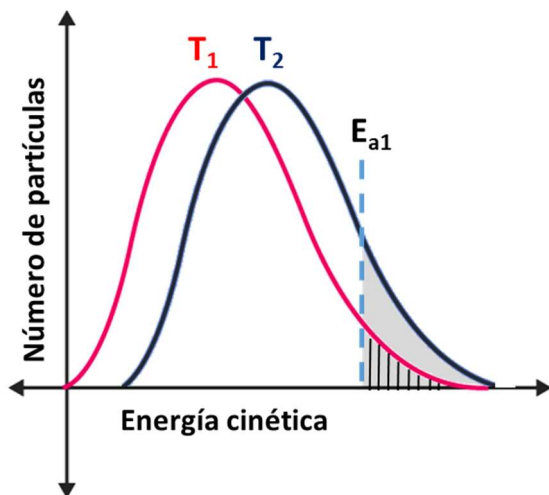
Para el segundo proceso:



Comparando ambos procesos, el primero tiene una energía de activación considerable (E_{a1}). Si observas la gráfica de distribución (la línea roja) solo una pequeña fracción de las partículas de ese sistema posee la suficiente energía para vencer la energía de activación y alcanzar el estado de transición ($*$). (Correspondería al área bajo la curva a la derecha de la línea vertical marcada por E_{a1}). Por otra parte, en el segundo proceso la energía de activación es mucho menor, por lo que una gran proporción de las partículas de este sistema tienen la energía suficiente para alcanzar el estado activado ($*$).

¿Y que sucedería si se modifica la temperatura en esos sistemas? Es claro que al aumentar la temperatura de un sistema aumentamos la energía de las partículas. Esto necesariamente implica que MÁS partículas tienen la energía suficiente para alcanzar el estado de transición ($*$) esto sucederá tanto en el primer proceso como en el segundo, es decir independientemente de cuál de ellos se trate un aumento de la temperatura hace que la reacción ocurra más rápidamente.

Lo mismo podemos decir de la disminución de la temperatura, al disminuir la energía del sistema, MENOS partículas tendrán la energía suficiente para alcanzar el estado de transición por lo que la velocidad de ambos procesos necesariamente disminuirá. Lo importante es que si bien a ambos procesos les sucede lo mismo con el cambio de temperatura, no sucede en la misma proporción. Para el primer proceso observa la siguiente gráfica:

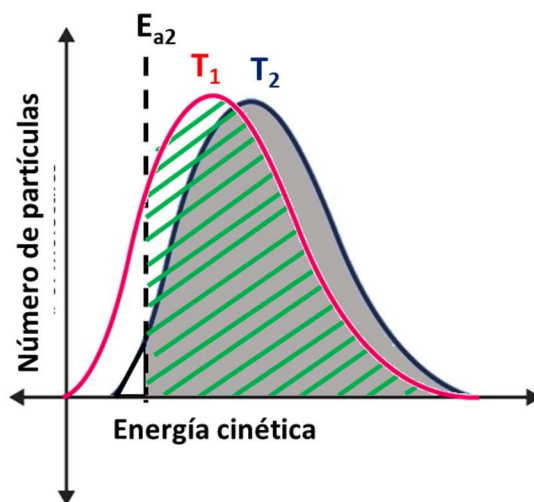


En la gráfica debe ser claro que $T_2 > T_1$. Cuando la temperatura se incrementa desde T_1 hasta T_2 el número de partículas que tienen la energía suficiente para alcanzar el estado de transición (E_{a1}) se incrementa sustancialmente, (el área bajo las respectivas curvas). Podríamos decir que al menos se duplica (un aumento de 100 %) esto conlleva a un aumento significativo en la velocidad de esa reacción. En el sentido inverso, al disminuir la temperatura desde T_2 hasta T_1 , podemos decir que el número de partículas capaces de reaccionar disminuye considerablemente (a menos de la mitad) por lo

que la velocidad de este proceso disminuye considerablemente al disminuir la temperatura.

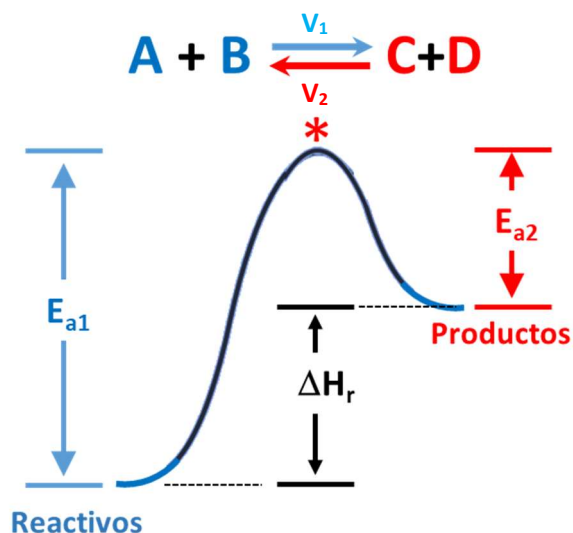
Ahora consideremos lo que sucede con el segundo proceso ante los cambios de temperatura, aquel en que la energía de activación era pequeña:

En este caso también ocurre que al aumentar la temperatura el número de partículas que tienen la energía para alcanzar el estado de transición aumenta (el área bajo la curva), por lo que la velocidad de reacción necesariamente también aumenta. Sin embargo este aumento es menos significativo pues ya la mayoría de las partículas alcanzaban el estado de transición y la proporción del aumento representa un pequeño porcentaje. (Podríamos decir que la proporción de partículas que alcanzan el estado de transición pasa de un 70% a T_1 a un 90% a T_2).



Al disminuir la temperatura desde T_2 hasta T_1 , consecuentemente disminuye el número de partículas con la energía necesaria para reaccionar, pero aun la mayoría de las partículas reaccionará por lo que esta disminución de la velocidad de reacción es mucho menos significativa que en el primer caso.

En resumen, al comparar dos reacciones con distinta energía de activación, aquella que tenga la mayor energía de activación se ve más afectada por los cambios en la temperatura: si la temperatura aumenta, su velocidad de reacción aumentará mucho más en comparación con aquella que tiene una pequeña energía de activación (cuya velocidad de reacción también aumentará pero en menor proporción). Podemos decir lo mismo al disminuir la temperatura. Ambos sistemas disminuyen su velocidad de reacción, pero aquella con la mayor energía de activación disminuirá mucho más que la que presenta menor energía de activación. **¿Y el equilibrio químico donde quedo?**



En un equilibrio químico tenemos al menos dos procesos acoplados, y con mucha frecuencia la energía de activación en estos procesos es distinta, por lo que, de acuerdo con lo que se describió anteriormente, la magnitud del impacto que tiene el modificar la temperatura será distinto para cada proceso.

En el diagrama se describe un proceso que al ir de reactivos a productos es **endotérmico** $\Delta H_r (+)$, pues la energía de los productos es mayor a la de los reactivos.

Ahora considera que este sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura

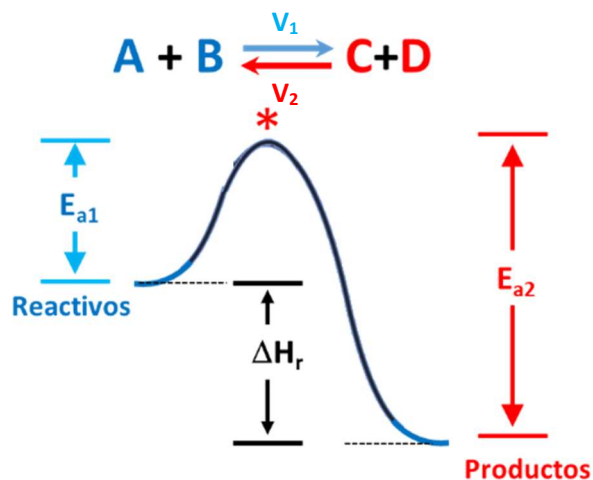
de 350 K. Si está al equilibrio necesariamente $V_1 = V_2$. La constante de equilibrio para este proceso a esta temperatura es constante $K_{eq}^{350} = X$.

Ahora perturbamos el sistema aumentando la temperatura (digamos hasta 400 K) ¿Qué sucederá? De acuerdo a lo discutido anteriormente **AMBAS reacciones aumentan su velocidad**, pero aquella con mayor energía de activación aumentará en mayor medida. Esto significa que el aumento de temperatura provoca que $V_1 \gg V_2$ ¿Qué sucederá entonces con las concentraciones de las sustancias involucradas? De acuerdo a lo discutido en lecturas anteriores, al aumentar la temperatura el sistema ya no está al equilibrio y a partir de este punto como $V_1 > V_2$ la concentración de los reactivos comenzará a disminuir (y V_1 también irá disminuyendo) consecuentemente la concentración de los productos aumentará paulatinamente (y también V_2 irá aumentando gradualmente). Necesariamente llegará un punto en el que la velocidades vuelvan a ser iguales y el sistema volverá a alcanzar el equilibrio.

Algo importantísimo: En la nueva condición de equilibrio (a 400K) la concentración de reactivos será menor en comparación a aquellas que se observaban cuando el equilibrio estaba a 350K. Consecuentemente, la concentración de productos al equilibrio cuando $T = 400K$ es mayor a la que se observaba en al equilibrio a 350K esto significa que $K_{eq}^{350} < K_{eq}^{400} = Y$. Es decir **AL MODIFICAR LA TEMPERATURA MODIFICAMOS EL VALOR DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO. ($X < Y$)**

¿Y si en lugar de aumentar la temperatura la disminuimos? (por ejemplo hasta 300K). Espero sea claro que **AMBAS reacciones disminuyen su velocidad**, pero esta disminución es más significativa para V_1 que para V_2 , consecuentemente al disminuir la temperatura $V_2 > V_1$ por lo que los productos comenzarán a disminuir su concentración gradualmente (y con ello V_2 disminuirá). Consecuentemente la concentración de los reactivos irá aumentando poco a poco (igual que V_1). Nuevamente llegará el punto donde $V_1 = V_2$ por lo que el sistema volverá a alcanzar un estado de equilibrio. Ahora en el equilibrio a 300K la concentración de reactivos es mayor de lo que era a 350K y necesariamente la concentración de productos a 300K es menor de lo que era a 350K.

Entonces $K_{eq}^{350} > K_{eq}^{300} = Z$ o dicho de otra forma $K_{eq}^{300} < K_{eq}^{350} < K_{eq}^{400}$ ($Z < X < Y$). **El valor de la constante de equilibrio cambia con la temperatura.**



¿Qué esperaríamos que sucediera con un sistema al equilibrio cuando la reacción que genera los productos es **exotérmica** $\Delta H_r (-)$?

Podemos ahora reconocer que ante los cambios de temperatura V_2 es la que más se afecta ya sea que aumente o disminuya la temperatura (siempre el lado con la mayor energía de activación es la más afectada por los cambios en la temperatura).

Espero puedes reconocer que si perturbamos el equilibrio aumentando la temperatura (por ejemplo de 350 a 400K) esto perturbación provoca que $V_2 > V_1$, por lo que al alcanzar nuevamente el

equilibrio (cuando $V_1=V_2$) la concentración de reactivos será mayor a 400K de lo que era a 350K; consecuentemente la concentración de productos a 400K es menor de lo que era a 350K. Esto significa que $K_{eq}^{400} < K_{eq}^{350}$. ¿Y al disminuir la temperatura? (por ejemplo hasta 300K). En este caso V_2 disminuye mucho más de lo que lo hace V_1 , por lo que el balance de estas dos velocidades será que $V_2 < V_1$, consecuentemente la concentración de reactivos disminuirá incrementando la de productos y cuando el equilibrio se restablezca (cuando V_1 vuelva a ser igual a V_2), la concentración de productos a 300K será mayor que la que había a 350K (y consecuentemente la concentración de reactivos a 300K es menor de la que había a 350K) En este caso $K_{eq}^{350} < K_{eq}^{300}$. Por lo que podemos decir que en un equilibrio considerado exotérmico (hacia productos) a medida que se aumenta la temperatura se espera que el valor de la constante de equilibrio disminuya.

$$K_{eq}^{300} > K_{eq}^{350} > K_{eq}^{400}$$

Es claro que todo este argumento cinético puede resultar algo enredado. (No lo es mucho si fuiste entendiendo paso a paso). Afortunadamente, usando el principio de LeChâtelier podemos hacer las predicciones correctas.

Es una práctica común representar al calor de una reacción por el símbolo: \blacktriangle

Así, un equilibrio endotérmico (hacia el lado de productos) se representa como:



Lo cual indica que para que la reacción se lleve a cabo es necesario proporcionar energía. De acuerdo al principio de LeChâtelier, (la ley "contreras") si aumentamos la temperatura de un equilibrio como este, el calor aparece del lado de los reactivos, esto sería equivalente a incrementar la concentración de uno de ellos ¿no? (agregar calor). En circunstancias como ésta habíamos establecido que el principio de LeChâtelier indica que el sistema consumiría parcialmente los reactivos generando más productos. (O sea que K_{eq} aumenta en este caso). Al incrementar la temperatura en un equilibrio endotérmico la constante de equilibrio incrementa su valor. ¿Qué sucedería si retiramos calor del sistema (o lo que es lo mismo: disminuimos la temperatura)? En este caso el "sistema responde" generando parte del calor que retiramos por lo que aumenta la concentración de reactivos a costa de la concentración de productos. Esto significa que la constante de equilibrio disminuye su valor si disminuimos la temperatura, lo cual es consistente con lo anterior. Es decir:

$$K_{eq}^{300} < K_{eq}^{350} < K_{eq}^{400}$$

Esta conclusión es la misma a la que habíamos llegado analizando la cinética del equilibrio y la perturbación de este modificando la temperatura. La gran diferencia es que el principio de LeChâtelier solo predice lo que sucede ante una perturbación pero no explica los motivos por los cuales sucede.

Ahora considera la representación de un equilibrio exotérmico usando la misma simbología que anteriormente empleamos:



Ahora el “calor” aparece del lado de los productos pues la reacción cuando procede a la derecha genera energía.

Con base en el principio de LeChâtelier ¿Qué sucedería con este equilibrio al aumentar la temperatura? ¿Qué sucedería si la disminuimos?

Si tus razonamientos son consistentes con lo que hemos mencionado, llegarás a la conclusión que:

$$K_{eq}^{300} > K_{eq}^{350} > K_{eq}^{400}$$

Lo cual es enteramente consistente con nuestra muy cinética argumentación previa.

Ahora si hay algo de tarea.....

Ya terminamos con nuestro análisis cinético del equilibrio químico ahora lo que resta es centrarnos en algunos casos particulares: Equilibrio en fase gas, equilibrio de solubilidad (ambos muy sencillos), equilibrio ácido base y Equilibrio redox.