

#### Respuestas al Ejercicio de la lectura 4:

	$\text{Br}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(g)}$	
Inicialmente:	0 mol	0 mol
Concentración Inicial:	-	-
Reacciona:		2X
Al equilibrio Tendremos:	X	X
		1 - 2X

$$K_{eq} = \frac{|\text{HBr}|^2}{|\text{Br}_2||\text{H}_2|} = \frac{(1-2X)^2}{(X)(X)} = 1.5$$

Entonces:  $(1-2X)^2 = 1.5X^2$  desarrollando:  $(1-4X+4X^2) = 1.5X^2$  agrupando:  $2.5X^2 - 4X + 1 = 0$

$$X_1 = 1.29 \quad X_2 = 0.31$$

(ojo: si tomamos  $X_1$ , la concentración de HBr resultaría negativa!!)

- 1) Calcula las concentraciones de todas las especies al equilibrio.

Al equilibrio:  $|\text{Br}_2| = |\text{H}_2| = X = 0.31 \text{ M}$   $|\text{HBr}| = 1 - 2X = 0.38 \text{ M}$

Parte 2: perturbando el equilibrio por la adición de 0.5 mol de olefina (que reacciona con el  $\text{Br}_2$ ). La concentración inicial de olefina es 0.25 M por lo que si de  $\text{Br}_2$  al equilibrio había 0.31 M ahora solo hay 0.06 M de  $\text{Br}_2$  ( $0.31 - 0.25 = 0.06$ ). Observa que si la resta la haces con moles es lo mismo:

En 2L de 0.31 M de bromo hay 0.62 moles de  $\text{Br}_2$  que reaccionan con 0.5 moles de olefina quedando:  $0.62 - 0.5 = 0.12$  moles de  $\text{Br}_2$ , contenidos en 2L = 0.06M de  $\text{Br}_2$ .

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

Como  $V_1 = k_1 |\text{H}_2| |\text{Br}_2|$  al agregar la olefina la concentración de bromo disminuye por lo tanto  $V_1$  también disminuye.

Como  $V_2 = k_2 |\text{HBr}|^2$  la adición de la olefina no afecta esta velocidad. Consecuentemente la adición de olefina ocasiona que las velocidades ya no sean iguales (el sistema ya no está en equilibrio) y como  $V_2 > V_1$ , el HBr comenzará a consumirse aumentando un poco la concentración de  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$

$Q = \frac{(0.38)^2}{(0.06)(0.31)} = 7.76 \gg K_{eq} = 1.5$  (hay demasiados "productos") el equilibrio se restablecerá consumiendo un poco de "productos" y consecuentemente aumentando la cantidad (concentración) de "reactivos".

	$\text{Br}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(g)}$
Concentración Inicial:	0.06 mol    0.31 mol    0.38 mol
Reacciona:	2X
Al equilibrio Tendremos:	0.06 + X    0.31 + X    0.38 - 2X

$$K_{eq} = \frac{|\text{HBr}|^2}{|\text{Br}_2||\text{H}_2|} = \frac{(0.38 - 2X)^2}{(0.06 + X)(0.31 + X)} = 1.5$$

Con un poco de talacha aritmética puedes llegar a la ecuación de segundo orden:

$$(4 - 1.5)X^2 - (1.52 + 0.555)X + (0.1444 - 0.0279) = 0 \quad 2.5X^2 - 2.075X + 0.1165 = 0$$

$$X_1 = 0.77 \quad X_2 = 0.06$$

Por lo que cuando el sistema vuelve a alcanzar el equilibrio:

$$|\text{Br}_2| = 0.06 + X = 0.12 \quad |\text{H}_2| = 0.31 + X = 0.37 \text{ M} \quad |\text{HBr}| = 1 - 2X = 0.258 \text{ M}$$

Como podrás notar, la perturbación consistió en "retirar" (haciendo reaccionar) parte del Br<sub>2</sub> del sistema. Para volver a alcanzar el equilibrio el sistema "responde" produciendo Br<sub>2</sub> (no está vivo pero suele usarse ese verbo) (de ahí que el principio de LeChâtelier sea algo así como la ley del "contreras" pues le gusta llevar la contraria).

Ahora sí:

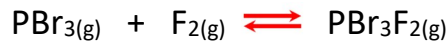
## Lectura 5 EQUILIBRIO QUÍMICO Ley de acción de masas (continuación...)

La ley de acción de masas (o principio de LeChâtelier) nos ayuda a predecir lo que sucederá ante una perturbación introducida a un sistema en equilibrio. El sistema siempre responderá tal que se opone al cambio o perturbación, como en el ejemplo anterior, si quitamos Br<sub>2</sub> el sistema lo produce, o como vimos un poco más atrás, si agregamos H<sub>2</sub>, el sistema lo consume.

En realidad todo se explica si entendemos como nuestras perturbaciones afectan a las velocidades de reacción involucradas. Hay cambios que no se aprecian tan fácilmente pero pongamos algunos ejemplos:

(en los siguientes ejemplos los números son TODOS inventados pero permiten apreciar el efecto sobre un sistema al equilibrio)

Considera el siguiente proceso el cual se encuentra al equilibrio



Al equilibrio

1M

1M

1M

Como el sistema está al equilibrio, será obvio que  $K_{eq} = \frac{|\text{PBr}_3\text{F}_2|}{|\text{PBr}_3||\text{F}_2|} = \frac{(1)}{(1)(1)} = 1$

En relación con las velocidades de reacción

$V_1 = k_1 |\text{PBr}_3| |\text{F}_2| = k_1 (1\text{M})(1\text{M})$  y  $V_2 = k_2 |\text{PBr}_3\text{F}_2| = k_2 (1\text{M})$  Como el proceso está al equilibrio  $V_1 = V_2$  y por lo tanto  $k_1(1)^2 = k_2(1)$ : o sea  $k_1 = k_2$  asignemos un valor arbitrario a estas constante:  $k_1 = k_2 = 5$ .

Ahora introduzcamos una perturbación distinta: Como es un sistema gaseoso, que tal que aumentamos súbitamente el volumen del sistema. ¿Qué sucederá?

Primero la predicción fácil (LeChâtelier, con este principio podemos predecir pero no explicar):

Al aumentar el volumen, (la cantidad de materia es constante según Lavoisier) disminuimos la concentración de todas las especies. Nuestra perturbación redujo el número de partículas por  $\text{cm}^3$ . Según el principio de LeChâtelier el sistema, para alcanzar nuevamente el equilibrio “intentará” contrarrestar este cambio (no me gusta expresarlo así, porque da la idea de que está el sistema está vivo, pero así lo encontraras en muchos documentos en la red, y al parecer así se les queda más grabado este fenómeno).

Si la perturbación disminuyo el número de partículas / $\text{cm}^3$  el sistema incrementará el número de partículas/ $\text{cm}^3$ . Ahora observa la ecuación química: de cuál lado hay más partículas ¿reactivos o productos? EL principio de LeChâtelier predice que el sistema consumirá parte de los productos ( $\text{PBr}_3\text{F}_2$ ) para producir  $\text{F}_2$  y  $\text{PBr}_3$  (con cada molécula de  $\text{PBr}_3\text{F}_2$  genero 2 moléculas una de  $\text{PBr}_3$  y otra de  $\text{F}_2$ , aumentando el número de partículas/ $\text{cm}^3$  y contrarrestando entonces **parcialmente** la perturbación).

Ahora vamos con un sencillo análisis numérico: supón que al aumentar el volumen del reactor lo duplicamos. Así si la concentración era 1M ahora es 0.5 M (el mismo número de particular pero ahora en el doble de volumen). Como antes de perturbar el equilibrio todas las concentraciones eran 1M ahora todas serán 0.5M.

Evaluando Q:  $Q = \frac{(0.5)}{(0.5)(0.5)} = 2$  como  $K_{eq} = 1$  entonces  $Q > K_{eq}$  por lo que hay “demasiados” productos en relación a lo que se debe observar al equilibrio. (Recuerda que  $K_{eq}$  solo depende de la temperatura, y como ésta no fue modificada, el valor de  $K_{eq}$  permanece inalterado).

Este relación entre Q y  $K_{eq}$  nos indica que el sistema no está al equilibrio y que para alcanzarlo nuevamente debe consumirse parte de los “productos” generando un poco más de “reactivos”, tal hasta que la relación productos/reactivos vuelva a ser igual a  $K_{eq}$ .

Ahora si: la explicación de por qué sucede todo esto: Las velocidades de reacción:

Antes de la perturbación (de incrementar el volumen)

$V_1 = k_1 |\text{PBr}_3| |\text{F}_2| = (5)(1)(1) = 5 = (5)(1) = k_2 |\text{PBr}_3\text{F}_2| = V_2$   $V_1 = V_2$  el sistema está en equilibrio

Debe ser claro que un incremento del volumen sistema disminuye la concentración de TODAS las especies. Necesariamente las velocidades de ambas reacciones ( $V_1$  y  $V_2$ ) disminuirán. Lo importante es que no disminuyen en la misma proporción:

$$V_1 = k_1 |PBr_3| |F_2| = (5)(0.5)(0.5) = 1.25 \quad V_2 = k_2 |PBr_3F_2| = (5)(0.5) = 2.5 \quad \text{o sea: } V_2 > V_1$$

Tanto  $V_1$  como  $V_2$  disminuyeron (su valor era 5) pero  $V_1$  lo hizo más marcadamente. Como las velocidades no son iguales, el sistema NO está al equilibrio.

Como la reacción:  $PBr_3F_2 \xrightarrow{\text{rojo}} PBr_3 + F_2$  ocurre más rápidamente que  $PBr_3 + F_2 \xrightarrow{\text{azul}} PBr_3F_2$  en el balance global del proceso:



¿Qué esperaríamos observar? Pues es consistente con lo predicho por el principio de LeChâtelier, la reacción hacia la derecha ocurre más lentamente que la que ocurre hacia la izquierda, observaríamos que la concentración de  $PBr_3F_2$  disminuye poco a poco mientras que las de  $PBr_3$  y  $F_2$  se incrementan hasta alcanzar el punto donde las velocidades se igualan y las concentraciones ya no varían, esto sucede cuando  $|PBr_3| = 0.618 \text{ M}$ ,  $|F_2| = 0.618 \text{ M}$  y  $|PBr_3F_2| = 0.382 \text{ M}$  (todas comenzaron en  $0.5 \text{ M}$ ).

Observa las velocidades de reacción:

$$V_1 = k_1 |PBr_3| |F_2| = (5)(0.618)(0.618) = 1.9 \quad (V_1 = 1.25 \text{ justo después de la perturbación})$$

$$V_2 = k_2 |PBr_3F_2| = (5)(0.382) = 1.9 \quad (V_2 = 2.5 \text{ justo después de la perturbación})$$

¿Qué esperarías que sucediera si al sistema en el equilibrio original (cuando todas las concentraciones eran  $1 \text{ M}$ ) ahora lo perturbamos por compresión, disminuyendo el volumen a la mitad?

Antes de seguir con la lectura, te invito a que hagas el mismo análisis que hicimos anteriormente:

- 1) ¿Qué sucedería con las concentraciones de las especies? ¿Cuál sería ahora su concentración?
- 2) ¿Aumentó o disminuyó el número de partículas/ $\text{cm}^3$ ? ¿Qué comportamiento predice entonces el principio de LeChâtelier?
- 3) Analiza  $Q$  y compárala con  $K_{eq}$  ¿Qué esperas que suceda en el sistema para alcanzar el equilibrio? ¿es consistente con LeChâtelier?
- 4) Analiza las velocidades después de la perturbación ¿son iguales? Se incrementaron o disminuyeron por la perturbación? ¿si no son iguales, cuál reacción es la más rápida? ¿Qué observarías en consecuencia en el sistema. ¿El análisis cinético es consistente con LeChâtelier y con la comparación de  $Q$  y  $K_{eq}$ ?



## INTERMEDIO



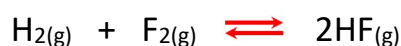
Como solía haber en el cine para que fueras por las palomitas!



Espero hayas hecho el esfuerzo de contestar el cuestionario previo. Si todo es correcto llegaste a la conclusión de ambas velocidades aumentan, pero que  $V_1$  aumentó más que  $V_2$ . En el caso anterior, cuando ambas velocidades disminuyeron  $V_1$  disminuyó más que  $V_2$ . Es decir  $V_1$  Siempre se ve más afectada por los cambios de concentración: si las velocidades aumentan aumenta más, si las velocidades disminuyen, disminuye en mayor medida.

Esto se debe a las reacciones químicas ocurren cuando las partículas colisionan y de la probabilidad de ocurran éstas colisiones. Entre más partículas estén involucradas en la colisión más improbable será que ocurra, por lo que los cambios en la concentración afectan en mayor medida a la reacción que más partículas involucre. En el caso que acabamos de analizar, el lado izquierdo involucra la colisión de dos especies distintas  $PBr_3$  y  $F_2$ , (dos partículas), mientras que del lado derecho solo aparece una partícula ( $PBr_3F_2$ ).

Realiza el análisis para el siguiente proceso:



Considera (hipotéticamente por supuesto) que al igual que en el caso anterior en el equilibrio todo vale 1, (esto es simplemente para facilitarte los cálculos y las conclusiones que de ellos emanan, los cuales serán válidos independientemente del valor de la constante de equilibrio) Considera que las concentraciones, y  $K_{eq}$ . Son igual a 1. ( $k_1$  y  $k_2$  pueden valer lo que tú quieras pero son necesariamente iguales).

Notarás que al disminuir el volumen del sistema (y consecuentemente aumentar las concentraciones) ambas velocidades de reacción aumentan pero aumentan igual, lo mismo sucede al aumentar el volumen (y consecuentemente disminuir las concentraciones) ambas velocidades disminuyen pero lo hacen en la misma proporción. Como resultado el equilibrio permanece inalterado al modificar el volumen. ¿Notas que en ambos lados de la ecuación hay el mismo número de partículas? (dos de cada lado). Es por esto que los cambios de volumen afectan con la misma magnitud a  $V_1$  y  $V_2$  por lo tanto con estas perturbaciones  $V_1$  siempre es igual a  $V_2$  y consecuentemente no alteramos la condición de equilibrio. (Te recomiendo hacer el análisis para entender mejor estos conceptos).

## Cambios en la presión del sistema gaseoso:

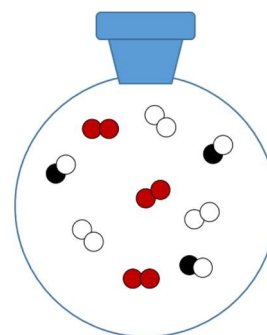
Aquí desafortunadamente hay muchas fuentes de información que no tratan el tema adecuadamente. (y por lo tanto nos confunden). Primero: ¿Qué es la presión de un gas? Recordaras de tus cursos de prepa o de Química General 1 que empleando el modelo cinético-molecular es fácil interpretar la presión como el resultado de la colisión de las partículas que se mueven libremente contra las paredes del recipiente que lo contiene. ¿Cuáles partículas? ¿nos importa su naturaleza química? .

Considera el sistema que se ilustra a continuación:

¿De qué depende la presión? Pues del TOTAL de partículas presentes:

Si  $\bullet\bullet = A$ ,  $\circ\circ = B$ , y  $\bullet\circ = C$

La presión total  $P_T = P_A + P_B + P_C$



Donde  $P_A$  es la presión que ejercen las partículas de la sustancia A, (llamada presión parcial de A),  $P_B$  es la presión que ejercen las partículas de la sustancia B, (presión parcial de B), y  $P_C$  es la presión que ejercen las partículas de la sustancia C, (presión parcial de C),

Como recordaras la ecuación general de los gases ideales se expresa como:  $PV = nRT$ , o  $P = n(RT/V)$

¿Quién es  $n$ ? pues son las moles de la sustancia gaseosa, es decir esta ecuación la usamos así cuando solo hay UNA sustancia gaseosa contenida en el recipiente. ¿Qué sucede con las mezclas de gases? ¿Cómo se expresa la presión de una mezcla? Igual, solo tenemos que considerar CUANTOS MOLES HAY DE CADA SUSTANCIA GASEOSA, en nuestro caso  $n_T = n_A + n_B + n_C$

Donde  $n_A$  es el número de moles de la sustancia A,  $n_B$  de B y  $n_C$  de la sustancia C.

Así: la ecuación  $P = n(RT/V)$  se puede calcular como  $P_T = n_T(RT/V)$  o lo que es lo mismo:

$$P_T = n_T(RT/V) = (n_A + n_B + n_C) (RT/V) = n_A(RT/V) + n_B(RT/V) + n_C(RT/V) = P_A + P_B + P_C$$

### ¿Y todo esto que tiene que ver con el equilibrio químico?

Considera el esquema anterior que bien puede representar uno de los equilibrios que hemos estudiado: por ejemplo  $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$  Para mantener la escritura simple considera que  $A = H_2$ ,  $B = Br_2$  y  $C = HBr$ .

En la ecuación:  $P_T = (n_A + n_B + n_C) (RT/V)$

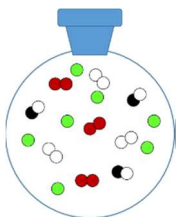
La pregunta de muchos profesores, (que incluso la he visto en algunos libros) es: ¿Qué efecto tendría un cambio de presión en el sistema? (aumento o disminución) Y perdón, pero la pregunta está mal planteada pues según la ecuación hay más de una forma de modificar la presión de un sistema: ¿Cuáles se te ocurren? Hasta que no sepamos ¿Cómo vamos a modificar la presión? No sabremos cuál será su efecto en un sistema al equilibrio.

La presión de un sistema puede modificarse de cuatro formas distintas

**Caso 1)** Modificar el volumen del sistema desde luego cambia la presión del mismo. Este caso es justamente el que abordamos en la sección anterior y simplemente estudiamos el efecto del cambio en la concentración (producido por el cambio de volumen) dependiendo del número de partículas involucradas en la ecuación química (**caso cerrado**).

**Caso 2)** Modificando la PRESIÓN PARCIAL de alguna de las sustancias involucradas en el equilibrio. Desde luego modificar la presión parcial de una de las sustancias necesariamente implica modificar el número de moles de esa sustancia y consecuentemente su concentración. Así, el efecto de esta perturbación puede analizarse como ya lo hemos hecho muchas veces antes, como el aumento o disminución en la concentración de una de las especies involucradas y su efecto sobre las velocidades de reacción. (**caso cerrado**).

**Caso 3)** Por la adición de otra sustancia gaseosa que no está involucrada en el equilibrio. Si por ejemplo adicionamos Helio a nuestro recipiente (como en la ilustración) necesariamente la presión del sistema se incrementa pues ahora habrá más partículas golpeando las paredes, pero ¿afectan a  $V_1$  o  $V_2$ ? (las velocidades de las reacciones de "ida" y "regreso") Como no están involucradas en las ecuaciones de ninguna de esas dos velocidades es claro que no se afecta ninguna de ellas y por supuesto no se espera que afecten el equilibrio. (**caso cerrado**).



**Caso 4)** Modificando la TEMPERATURA del sistema. Aquí desde luego estamos en un verdadero problema, pues hasta ahora hemos hecho mucho hincapié en que mientras no modifiquemos la temperatura el valor de la constante de equilibrio permanece inalterado. Esto significa que cuando modificamos la temperatura de nuestro sistema NECESARIAMENTE habrá un cambio en el valor de la constante de equilibrio. Pero esto cambia todo. (Desde luego  $k_1$  y  $k_2$ , nuestras **constantes** de velocidad también se modifican pues también dependen de la temperatura). El análisis de lo que podemos esperar de un sistema al modificar la temperatura requiere una descripción detallada por lo que lo abordaremos en la siguiente lectura.

Como conclusión de esta parte, es claro que decir **CAMBIOS EN LA PRESIÓN DE UN SISTEMA** no dice nada, hay que especificar cuál de las posibles perturbaciones se utilizó para modificar la presión del sistema.

**Tarea:** en este momento la única tarea es que hagas los ejercicios sugeridos en el texto. (El análisis de las perturbaciones y su efecto en las velocidades de reacción)