

Universidad Nacional de Cuyo - Facultad de Ingeniería

# Química General e Inorgánica

TRABAJO PRÁCTICO 9:

Cinética y equilibrio químico

Profesora Titular: Dra. Graciela Valente

Profesora Adjunta: Dra. Cecilia Medaura

Jefes de Trabajos Prácticos:

Lic. Sebastián Drajlin Gordon

Lic. Liliana Ferrer

Prof. Inés Grillo

Ing. Carina Maroto

Dra. Rebeca Purpora

Ing. Alejandra Somonte

Ing. Silvina Tonini

**Contenido:** Cinética química. Equilibrio químico. Factores que afectan el equilibrio.

### ÍNDICE

I.	EJERCICIOS .....	3
II.	AUTOEVALUACIÓN .....	7
III.	RESPUESTAS .....	9

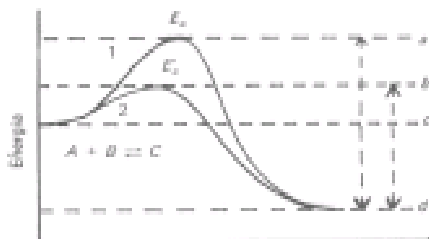
## I. EJERCICIOS

- En el siguiente gráfico se puede observar la variación en la concentración de un cierto reactivo A en función del tiempo:



De acuerdo con él, Ud. debe expresar la velocidad media y la velocidad instantánea de variación de A.

- En la figura siguiente la misma reacción transcurre con una diferencia: en una de ellas se ha aplicado un catalizador. ¿Cuál es y por qué elige esta respuesta?



De acuerdo a la reacción anterior:

- ¿ $\Delta H^\circ$  será positivo o negativo?
  - ¿El catalizador cambia el valor de  $\Delta H^\circ$ ?
  - ¿El catalizador se consume en la reacción?
- Indique el orden total de reacción de las siguientes reacciones, cuyas velocidades están expresadas por las siguientes ecuaciones:
    - $v = k.[A]^2.[B]$
    - $v = k.[A]^{2/3}.[B]^2$
    - $v = k.[A]^2$
    - $v = k.[A].[B]^2$

4. Se han realizado varias medidas referentes a una reacción del tipo:

$aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ , obteniéndose los siguientes resultados:

Experiencia	Concentración inicial (mol.L <sup>-1</sup> )		Velocidad (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
	[A]	[B]	
1	0,01	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
2	0,02	0,01	$8,8 \cdot 10^{-4}$
3	0,02	0,02	$35,2 \cdot 10^{-4}$

¿Cuál sería la expresión de la ecuación de velocidad para esa reacción? Utilice el método de las velocidades iniciales.

- $v = k.[A]^2.[B]$
  - $v = k.[A].[B]^2$
  - $v = k.[A]^2.[B]^2$
  - $v = k.[A].[B]$
5. Los datos siguientes se obtuvieron para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) a 45°C:



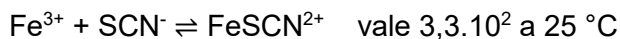
Tiempo (s)	[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] (M)
0	0,91
300	0,75
600	0,64
1200	0,44
3000	0,16

- Utilizando el método integrado (gráfico) indique el orden de reacción y exprese la ecuación de velocidad.
  - En base a la ecuación de velocidad hallada, calcule la constante de velocidad con sus correspondientes unidades.
6. Una reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de 0,0064 min<sup>-1</sup>. Encuentre el tiempo necesario para que la concentración disminuya a la mitad de su valor inicial.
7. Para la reacción hipotética  $A + B \rightleftharpoons C + D$  en condiciones también hipotéticas, la energía de activación es de 32 kJ/mol. Para la reacción inversa, esa energía es de 58 KJ/mol. Grafique y razone si la reacción es exotérmica o endotérmica.
8. En la reacción reversible:

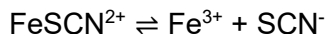


¿Puede alcanzarse el equilibrio calentando en un tubo abierto el NH<sub>4</sub>Cl<sub>(s)</sub>? Fundamente.

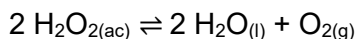
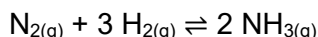
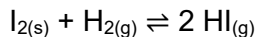
9. Si la constante para el proceso:



¿cuánto vale la constante para:



10. Para las siguientes reacciones escriba las expresiones de la constante de equilibrio:



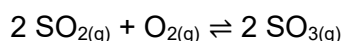
11. A continuación se dan las constantes de equilibrio para las reacciones que se indican.  
¿En qué caso tiene lugar más extensamente la reacción directa:

- a.  $\text{HCN}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(ac)} + \text{CN}^-_{(ac)}$   $K_c = 1 \cdot 10^{-9}$
- b.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_{2(ac)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(ac)} + 2 \text{NH}_{3(ac)}$   $K_c = 6,8 \cdot 10^{-8}$
- c.  $\text{HgS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}_{(ac)} + \text{S}^{2-}_{(ac)}$   $K_c = 3,0 \cdot 10^{-53}$

12. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a. Un valor negativo de una constante de equilibrio significa que la reacción inversa es espontánea.
- b. Para una reacción exotérmica, se produce un desplazamiento hacia la formación de productos al aumentar la temperatura.
- c. Para una reacción a temperatura constante con igual número de moles gaseosos de reactivo y productos no se produce desplazamiento del equilibrio si se modifica la presión.
- d. Para una reacción a temperatura constante donde únicamente son gases los productos, el valor de la constante de equilibrio disminuye cuando disminuimos el volumen del recipiente.

13. En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de  $\text{SO}_2$  y 1 mol de  $\text{O}_2$  y se calienta a  $727^\circ \text{C}$ , con lo que se alcanza el equilibrio en la reacción:



Se analiza la muestra después de llegar al equilibrio y se encuentran 0,150 moles de  $\text{SO}_2$ .  
Calcule:

- a. La cantidad de  $\text{SO}_3$  que se forma en gramos.
- b.  $K_c$
- c.  $K_p$

14. Se ha estudiado la reacción del equilibrio siguiente:

$2 \text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$  a  $735 \text{ K}$  y en un volumen de 1 litro. Inicialmente en el recipiente se introdujeron 2 moles de  $\text{NOCl}$ . Una vez establecido el equilibrio se comprobó que se había disociado un 33,3 % del compuesto.

- a. Calcule  $K_c$ .
- b. ¿Hacia dónde se desplazará la reacción para restablecer el equilibrio si se aumenta la presión? Razone la respuesta.

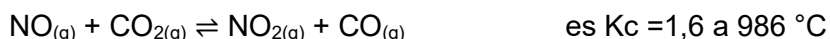
15. Para la reacción:



En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H<sub>2</sub>O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

- Las concentraciones de todos los compuestos.
- La presión total de la mezcla.

16. La constante de equilibrio para la reacción



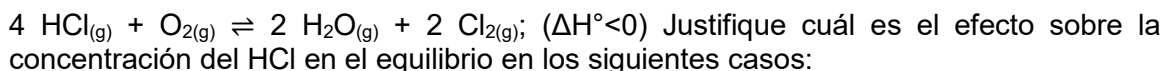
Un recipiente de un litro contiene inicialmente una mezcla de 0,2 moles de NO; 0,3 moles de CO<sub>2</sub>; 0,4 moles de NO<sub>2</sub> y 0,4 moles de CO a 986 °C.

- Indique si esta mezcla está o no en equilibrio.
- Si no estuviera en equilibrio, ¿para dónde debería desplazarse la reacción para alcanzarlo?
- ¿Cuál sería el valor de la constante en la reacción inversa?
- Si los gases reaccionan hasta alcanzar el estado de equilibrio a 986 °C, calcular las concentraciones finales.
- Calcule la presión inicial y la presión final de la mezcla gaseosa.

17. Discuta en forma cualitativa los cambios en el equilibrio y la posición del mismo para las siguientes reacciones, variando la temperatura:

- $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)} + \text{calor}$  (a presión total constante)
- $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} + \text{calor} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)}$

18. Para la siguiente reacción en equilibrio:



- aumentar [O<sub>2</sub>]
- disminuir [H<sub>2</sub>O]
- aumentar el volumen
- reducir la temperatura
- añadir un gas inerte como He
- introducir un catalizador

## II. AUTOEVALUACIÓN

1. Dada la reacción  $A + B \rightarrow C$  se puede afirmar que:
  - a. Ocurre obligatoriamente en un solo paso.
  - b. El orden de reacción es dos.
  - c. Sólo elevando la temperatura se puede aumentar su velocidad.
  - d. Aumentará su velocidad, si conseguimos disminuir la energía de activación.
2. La energía de activación puede definirse como:
  - a. La diferencia entre el contenido energético del complejo activado y el de los productos de la reacción.
  - b. La diferencia entre el contenido energético del complejo activado y el de los reactivos.
  - c. La diferencia entre el contenido energético de los reactivos y el de los productos de la reacción.
3. Calcule la constante de velocidad para una reacción de primer orden en la que se observan las siguientes concentraciones:

tiempo 0	0,104 mol/L
tiempo 10 h	0,063 mol / L

4. Dado el proceso en fase gaseosa  $aA + bB \rightleftharpoons cC$ 
  - a. Establece la relación entre las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ .
  - b. Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?
  - c. Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?
5. Ordene las siguientes reacciones según su tendencia creciente a proceder hacia la derecha:
  - a.  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$   $K_c = 8 \cdot 10^{25}$
  - b.  $2 \text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$   $K_c = 3,1 \cdot 10^{-17}$
  - c.  $2 \text{HBr}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HCl}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$   $K_c = 6 \cdot 10^{14}$
6. A  $817^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_{2(g)}$  reacciona con carbono<sub>(s)</sub> en exceso, mediante un proceso exotérmico, formando monóxido de carbono en equilibrio. En estas condiciones, se observa que existe un 80% en volumen de CO en equilibrio y una presión total en el recipiente de 3,125 atm. Calcule:
  - a.  $K_p$
  - b. 3 procedimientos para desplazar la reacción hacia la formación de CO.

7. Considera el siguiente equilibrio:



- ¿Cómo se desplaza la reacción para restablecer el equilibrio al aumentar la cantidad de carbono?
- ¿Y al retirar monóxido de carbono?
- ¿Y al disminuir la presión?
- ¿Podrá formarse monóxido de carbono espontáneamente a altas temperaturas?

8. Dada la siguiente ecuación:



representativa de un equilibrio químico podemos decir de ella que:

- La constante de equilibrio se duplica si se duplica la presión.
  - La reacción se desplaza hacia la izquierda si se aumenta la temperatura.
  - Si se aumenta la presión, disminuye el valor de la constante de equilibrio.
  - Si se aumenta la temperatura, la constante de equilibrio no varía.
9. La reacción entre A y B, que es de primer orden respecto a A y B, ha dado los resultados indicados en el cuadro faltando completar alguna información. A partir de la ley cinética complete el cuadro siguiente.

Experimento	velocidad en $\text{mol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$	A	B
1	0,1	0,20 mol/L	0,05 mol/L
2	0,4		0,05 mol/L
3	0,8	0,40 mol/L	



### III. RESPUESTAS

2.
  - a. Negativo
  - b. No
  - c. No
3.
  - a. Orden 3
  - b. Orden 8/3
  - c. Orden 2
  - d. Orden 3
4. b
5.
  - a. Primer orden.  $v = k \cdot [N_2O_5]$
  - b.  $k = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
6. 108,30 min
7. Exotérmica, porque a la reacción inversa hay que agregarle calor para que se produzca.
8. No, porque son gases y al escaparse no puede alcanzarse el equilibrio.
9.  $3,03 \cdot 10^{-3}$
11. b, porque es la de mayor valor.
12.
  - a. F
  - b. F
  - c. V
  - d. F
13.
  - a. 68 g
  - b. 279
  - c. 3,4
14.
  - a. 0,082
  - b. Si se aumenta la presión la reacción se desplaza para restablecer el equilibrio hacia la izquierda, que es donde hay menor número de moles al estado gaseoso.
15.
  - a.  $[CO] = 0,22 \text{ M}$ ;  $[H_2O] = 0,02 \text{ M}$ ;  $[CO_2] = 0,18 \text{ M}$ ;  $[H_2] = 0,18 \text{ M}$ .
  - b. 57,71 atm

- 16.
- No, porque  $Q_c > K_c$ .
  - El sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.
  - 0,625
  - $[NO] = 0,239 \text{ M}$ ;  $[CO_2] = 0,339 \text{ M}$ ;  $[NO_2] = 0,361 \text{ M}$ ;  $[CO] = 0,361 \text{ M}$ .
  - $P_{\text{inicial}} = P_{\text{final}} = 134,21 \text{ atm}$
- 17.
- Es una reacción exotérmica. Si se agrega calor, la reacción se va a desplazar hacia la izquierda para restablecer el equilibrio. Si se disminuye la temperatura, la reacción se va a desplazar hacia la derecha.
  - Es una reacción endotérmica. Se favorece ante el agregado de calor, se inhibe ante la disminución de temperatura.
- 18.
- disminuye
  - disminuye
  - aumenta
  - disminuye
  - no afecta
  - no afecta

### Autoevaluación

- 1.
- No
  - No
  - No
  - Si
2. b
3.  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 4.
- $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{c-(a+b)}$
  - Favorece la reacción.
  - Depende del número de moles gaseosos de cada lado.
5. b, c, a
- 6.
- 10
  - 1) Enfriar el sistema. 2) Aumentar la concentración de  $CO_2$ . 3) Extraer CO de alguna manera del sistema a medida que se forma.

7.

- a. El agregado de sólidos no modifica el equilibrio.
- b. Hacia la derecha.
- c. Hacia la derecha.
- d. Si, porque es endotérmica.

8.

- a. No
- b. Si
- c. No
- d. Si, varía.

9.

Experimento	velocidad en $\text{mol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$	A	B
1	0,1	0,20 mol/L	0,05 mol/L
2	0,4	<b>0,80 mol/L</b>	0,05 mol/L
3	0,8	0,40 mol/L	<b>0,2 mol/L</b>