

## EQUILIBRIO QUIMICO

### Constante de Equilibrio "K"

1. Escribir la constante de equilibrio para las siguientes ecuaciones químicas y sus inversas que se encuentran en estado gaseoso.

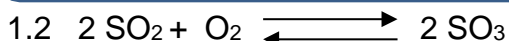


$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

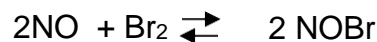
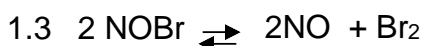


$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{SO}_2}^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2}{[\text{SO}_3]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

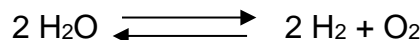
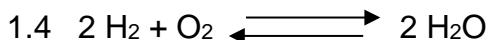


$$K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{NO}]^2}{[\text{NOBr}]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{Br}_2} \times P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{NOBr}}^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{NOBr}]^2}{[\text{Br}_2][\text{NO}]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NOBr}}^2}{P_{\text{Br}_2} \times P_{\text{NO}}^2}$$

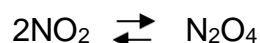


$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{O}_2][\text{H}_2]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{O}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

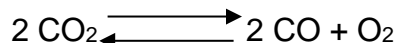
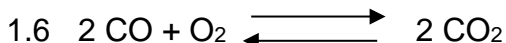


$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$



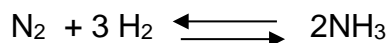
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{O}_2][\text{CO}]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{CO}}^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{O}_2][\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

2.1 Calcular el valor de K a (1000 K) para la ecuación 1.1 si:  
[N<sub>2</sub>] = 1.03 mol/L; [H<sub>2</sub>] = 1,62 mol/L; [NH<sub>3</sub>] = 0,102 mol/L



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_c = \frac{[0,102]^2}{[1,03][1,62]^3} \quad \boxed{K_c = 2,38 \times 10^{-3}}$$

2.2 Expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales  
usar la expresión:  $PV = n RT$      $P = (n/V) \cdot R T$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{0,102 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm} \times 1000 \text{ K}}{\text{L} \quad \text{K mol}} = 8,36 \text{ atm}$$

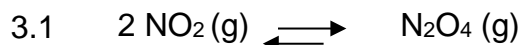
$$P_{\text{N}_2} = \frac{1,03 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm} \times 1000 \text{ K}}{\text{L} \quad \text{K mol}} = 84,46 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{1,62 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm} \times 1000 \text{ K}}{\text{L} \quad \text{K mol}} = 132,84 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} \quad K_p = \frac{8,36^2}{84,46 \times 132,84^3} \quad \boxed{K_p = 3,53 \times 10^{-7}}$$

### Equilibrio homogéneo y heterogéneo

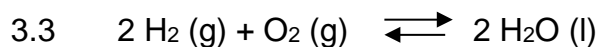
3. Escribir la expresión de la constante de equilibrio para las ecuaciones:



$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$



$$K_c = [\text{CO}_2] \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$



$$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2] \times [\text{H}_2]^2} \quad K_p = \frac{1}{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}$$

### Cálculo de la K de equilibrio y las concentraciones

4. Grado de descomposición del reactivo en el equilibrio = 14 %  
Recipiente = 1 L. Temperatura = 230 ° C



conc*. inicial [mol/L]	1	0	0
cambio [mol/L]	-0,14	0,14	0,14
conc. equil. [mol/L]	1- 0,14	0,14	0,14

\*conc"= concentración en Molaridad [mol/L]

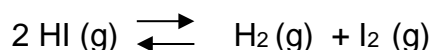
- 4.1 Calcular la concentración de c/u en el equilibrio

$$[\text{PCl}_3] = 0,14 \text{ mol/L} \quad [\text{Cl}_2] = 0,14 \text{ mol/L} \quad [\text{PCl}_5] = (1-0,14) \text{ mol/L} \quad [\text{PCl}_5] = 0,86 \text{ mol/L}$$

- 4.2 Calcular la K de equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \times [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} \quad K_c = \frac{[0,14] \times [0,14]}{[0,86]} \quad K_c = 0,023$$

5. Grado de descomposición del reactivo en el equilibrio = 25 %  
Volumen del recipiente = 2 L



1 mol                  0 mol    +    0 mol                  (estado inicial)

	$2 \text{ HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$		
Conc. Inicial (mol/L)	0,5	0	0
Cambio (mol/L)	- 0,25	0,125	0,125
Conc. Equilibrio (mol/L)	0,5 – 0,25	0,125	0,125

- 5.1 Calcular los moles de cada uno en el equilibrio

$$\text{Mol} = \text{Conc. Molar} \times \text{Volumen} \quad \text{Volumen} = 2\text{L}$$

$$\text{mol HI} = 0,5 \quad \text{mol H}_2 = 0,25 \quad \text{mol I}_2 = 0,25$$

5.2 Calcular la concentración [mol/L] de cada uno en el equilibrio

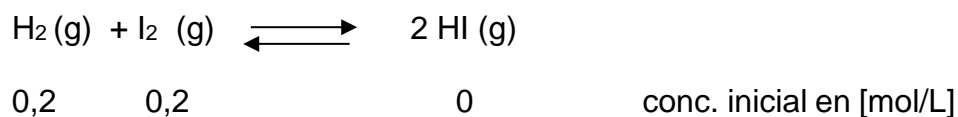
$$[HI] = 0,25M \quad [H_2] = 0,125M \quad [I_2] = 0,125M$$

5.3 Calcular la k de equilibrio

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \quad K_c = \frac{[0,125][0,125]}{[0,25]^2} \quad K_c = 0,25$$

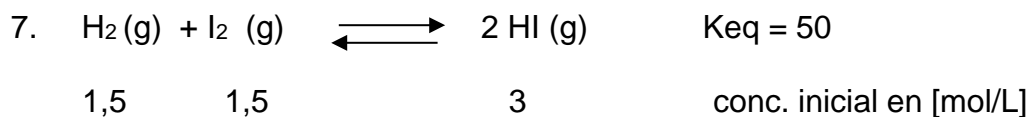
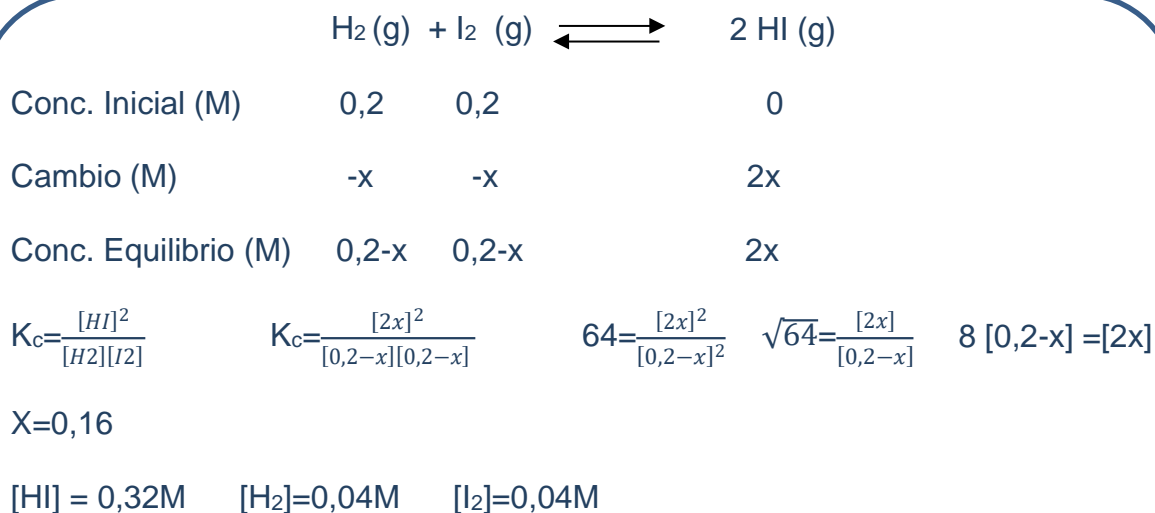
### Predicción del sentido de una reacción

6. Tomando la inversa de la ecuación anterior a 400 °C (k equilibrio = 64)



Recipiente = 1 L

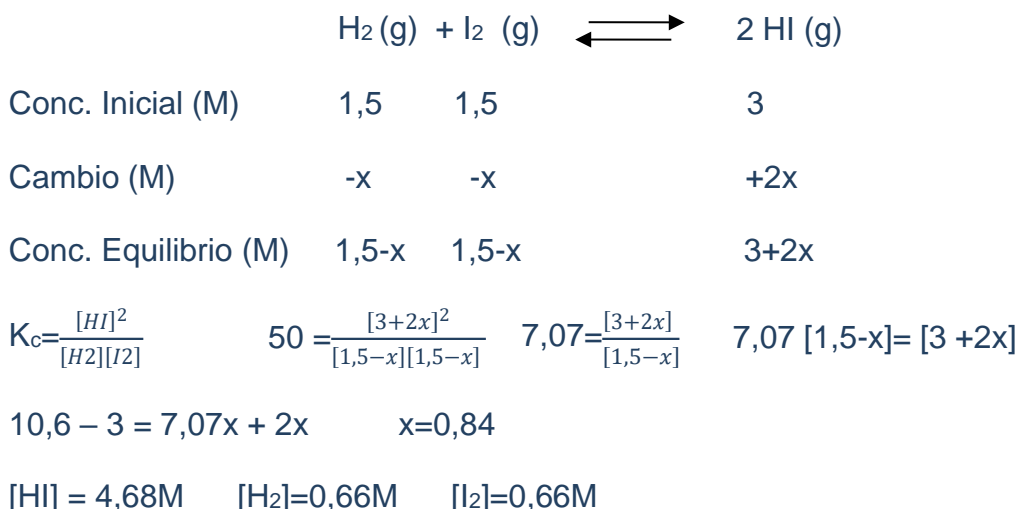
6.1 Calcular la concentración de c/u en el equilibrio



### 7.1 Calcular la concentración de c/u en el equilibrio

Con las concentraciones iniciales calculamos el cociente de reacción:

$$Q_c = \frac{[3]^2}{[1,5][1,5]} \quad Q_c = 4 \quad Q_c < K_c \text{ por lo tanto la reacción se desplazará } \rightarrow \text{ para alcanzar una nueva situación de equilibrio}$$



### Factores que influyen en los cambios químicos (Le Chatelier)

8. Dada la ecuación 1.6 analizar la variación de los parámetros como influyen en el equilibrio de una reacción.



Cambio	El equilibrio se desplaza hacia la
Aumenta la concentración de producto(s)	izquierda
Decrece la concentración de producto(s)	derecha
Aumenta la concentración de reactivo(s)	izquierda
Decrece la concentración de reactivo(s)	derecha

Igual cantidad de moles a ambos lados de la reacción cambios en P y V no afectan el equilibrio

Los cambios en temperatura afectan el valor de la constante de equilibrio:

Un aumento de temperatura favorece una reacción endotérmica.

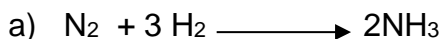
Una disminución en la temperatura favorece una reacción exotérmica.

La presencia de un catalizador no afecta el equilibrio químico sólo consigue que el equilibrio se alcance más rápidamente. Afecta la cinética de reacción.

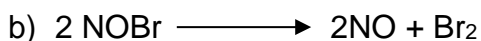
## CINETICA QUIMICA

### Velocidad de reacción y estequiometría

9. Escriba las expresiones de velocidad para cada reacción en función de la desaparición de reactivos y aparición de productos.



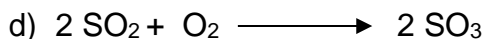
$$v = \frac{-\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} \quad v = \frac{-1\Delta[\text{H}_2]}{3\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{NH}_3]}{2\Delta t}$$



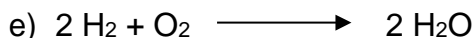
$$v = \frac{-1\Delta[\text{NOBr}]}{2\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{NO}]}{2\Delta t} \quad v = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$



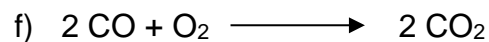
$$v = \frac{-1\Delta[\text{O}_2]}{3\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{O}_3]}{2\Delta t}$$



$$v = \frac{-1\Delta[\text{SO}_2]}{2\Delta t} \quad v = \frac{-1\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{SO}_3]}{2\Delta t}$$



$$v = \frac{-\Delta[\text{H}_2]}{2\Delta t} \quad v = \frac{-1\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{2\Delta t}$$



$$v = \frac{-1\Delta[\text{CO}]}{2\Delta t} \quad v = \frac{-\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad v = \frac{1\Delta[\text{CO}_2]}{2\Delta t}$$

### Ley de velocidad

10. Considere la reacción:  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{Productos}$

10.1 A partir de los siguientes datos obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de reacción y calcule la constante de velocidad.

A (M)	B(M)	Velocidad (M/s)
1,5	1,5	$3,2 \times 10^{-1}$
1,5	2,5	$3,2 \times 10^{-1}$
3,0	1,5	$6,4 \times 10^{-1}$

$$V = k[A]^x [B]^y$$

De la tabla inferimos:

De acuerdo con las filas 1 y 3 duplicando [A] se duplica la velocidad  $x=1$

De acuerdo con las filas 1 y 2 duplicando [B] la velocidad permanece cte  $y=0$

Por lo tanto, la expresión de la ley de velocidad es:  $v = k[A]$

Podemos llegar a la expresión de la Ley de velocidad aplicando un método sistemático:

$$\frac{\text{velocidad 3}}{\text{velocidad 1}} = \frac{[3]^x [1,5]^y}{[1,5]^x [1,5]^y} = [2] = \frac{6,4 \times 10^{-1} \frac{M}{s}}{3,2 \times 10^{-1} \frac{M}{s}} = 2 \quad [2]^x = 2 \quad x=1$$

$$\frac{\text{velocidad 2}}{\text{velocidad 1}} = \frac{[1,5]^x [2,5]^y}{[1,5]^x [1,5]^y} = [1,66] = \frac{3,2 \times 10^{-1} \frac{M}{s}}{3,2 \times 10^{-1} \frac{M}{s}} = 1 \quad [1,66]^y = 1 \quad y=0$$

Una vez calculado el orden de reacción de cualquier fila podemos obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{3,2 \times 10^{-1} \frac{M}{s}}{1,5M} \quad k = 0,21 \text{ s}^{-1}$$

10.2 Considere la reacción  $A \longrightarrow B$

La velocidad de la reacción es  $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$  cuando la concentración de A es  $0,35M$ . Calcular la constante de velocidad si la reacción es:

a) de primer orden respecto de A

$$k = \frac{1,6 \times 10^{-2} \frac{M}{s}}{0,35M} \quad k = 0,046 \text{ s}^{-1}$$

b) de segundo orden respecto de A

$$k = \frac{1,6 \times 10^{-2} \frac{M}{s}}{[0,35M]^2} \quad k = 0,13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Relación entre concentración de reactivos y tiempo

11.Cuál es la vida media de un compuesto si 75 % de una muestra de este compuesto se descompone en 60 minutos. Suponga una cinética de primer orden.

Primero debemos averiguar el valor de k para poder calcular  $t_{1/2}$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad [A]_0 = 1 \text{ M} \quad [A] = (1 - 0,75) \text{ M} \quad t = 60 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 3600 \text{ s}$$

$$k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{t} = \frac{\ln \frac{1}{0,25}}{3600 \text{ s}} \quad \boxed{k = 3,85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Para una reacción de primer orden la expresión de  $t_{1/2}$  es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{3,85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \quad \boxed{t_{1/2} = 1800 \text{ s}}$$

12. La descomposición térmica de la fosfina  $\text{PH}_3$  en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:  $4 \text{ PH}_3 (\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2 (\text{g})$

La vida media de la reacción es 35 s a  $680^\circ \text{C}$ , calcular:

a) La constante de velocidad de primer orden para la reacción.

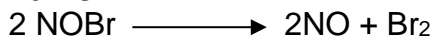
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad t_{1/2} = 35 \text{ s} \quad k = \frac{\ln 2}{35 \text{ s}} \quad \boxed{k = 1,98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

b) El tiempo requerido para que se descomponga el 95% de fosfina.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad [A]_0 = 1 \text{ M} \quad [A] = (1 - 0,95) \text{ M} \quad k = 1,98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$t = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{k} = \frac{\ln \frac{1}{0,05}}{1,98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} \quad \boxed{t = 151 \text{ s}}$$

13. La constante de velocidad para la reacción de segundo orden es  $0,8 / (\text{Mxs})$  a  $10^\circ \text{C}$



a) Empezando con una concentración de 0,086 M, calcule la concentración de NOBr después de 22 s

Como la reacción es de segundo orden, para calcular la concentración luego de transcurrido un tiempo t debemos utilizar la expresión:

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt$$

De acuerdo con la información que tenemos en el enunciado:

$$t=22 \text{ s} \quad k=0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad [\text{NOBr}]_0=0,086\text{M}$$

reemplazando en la expresión:

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{0,086\text{M}} + 0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 22 \text{ s} \quad \text{entonces: } [\text{NOBr}] = 3,42 \times 10^{-2}\text{M}$$

b) Calcule la vida media cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0,072 \text{ M}$  y cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0,054 \text{ M}$

La expresión para el cálculo de tiempo de vida media de una reacción de segundo orden es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} \quad \text{sabemos que} \quad k=0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{cuando } [\text{NOBr}]_0=0,072\text{M}: \quad t_{1/2} = \frac{1}{0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 0,072\text{M}} \quad t_{1/2} = 17\text{s}$$

$$\text{cuando } [\text{NOBr}]_0=0,054\text{M}: \quad t_{1/2} = \frac{1}{0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 0,054\text{M}} \quad t_{1/2} = 23\text{s}$$

### Constante de velocidad y su dependencia con la energía de activación y la temperatura

14. La variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de primer orden:



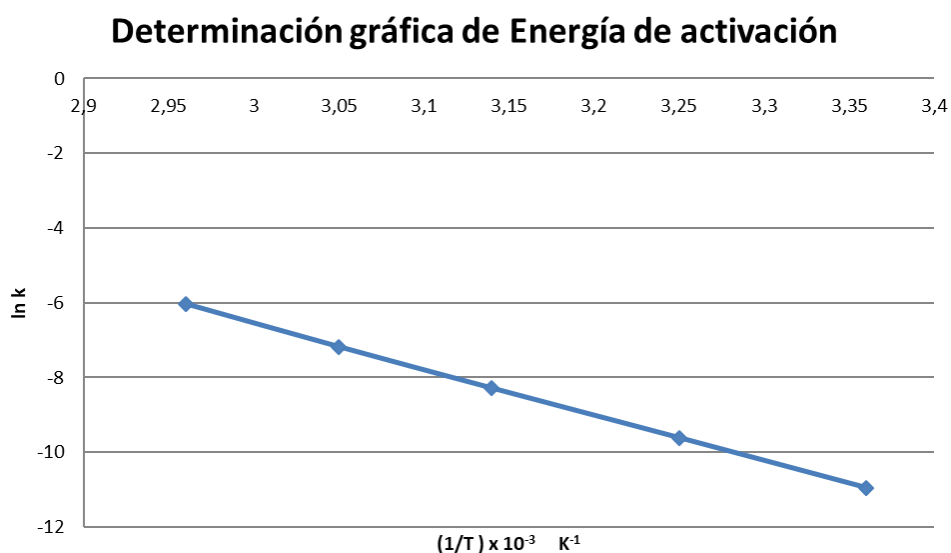
Está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s <sup>-1</sup> )
298	1,74 x 10 <sup>-5</sup>
308	6,61 x 10 <sup>-5</sup>
318	2,51 x 10 <sup>-4</sup>
328	7,59 x 10 <sup>-4</sup>
338	2,4 x 10 <sup>-3</sup>

Con ayuda de una hoja de cálculos transformamos los datos de la tabla:

$1/T$ [K <sup>-1</sup> ]	ln k
$3,36 \times 10^{-3}$	-10,96
$3,25 \times 10^{-3}$	-9,62
$3,14 \times 10^{-3}$	-8,29
$3,05 \times 10^{-3}$	-7,18
$2,96 \times 10^{-3}$	-6,03

Luego graficamos:



Calculamos la pendiente de la recta:

$$\text{Pendiente} = \frac{-7,18 - (-6,03)}{3,05 \times 10^{-3} - 2,96 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} \quad \text{Pendiente} = -1,28 \times 10^4 \text{ K}$$

De acuerdo con la expresión:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad \text{la pendiente es igual a: } \frac{-E_a}{R}$$

$$\text{despejando: } E_a = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1,28 \times 10^4 \text{ K} \quad E_a = 1,06 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

15. La constante de velocidad para una reacción de primer orden es  $4,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $350^\circ \text{ C}$ . Si la energía de activación es  $104 \text{ kJ/mol}$ , calcule la temperatura a la cual la constante de velocidad será  $8,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . 2



## QUÍMICA

### TP N° 9: Equilibrio Químico Cinética Química

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{-E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

sabemos que:  $k_1 = 4,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$      $k_2 = 8,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$      $E_a = 104.000 \text{ J/mol}$

$T_1 = (350^\circ\text{C} + 273^\circ\text{C}) \text{ K}^\circ\text{C}$      $T_1 = 623 \text{ K}$      $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

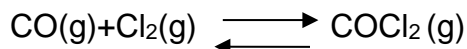
Reemplazamos y despejamos  $T_2$ :

$$\ln 4,6 \times 10^{-4} - \ln 8,8 \times 10^{-4} = \frac{-104000 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{623 \text{ K}} \right]$$

$$\frac{1}{T_2} = (-0,649) \times \left( \frac{8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{-104000 \text{ Jmol}^{-1}} \right) + 0,0016 \text{ K}^{-1} \quad T_2 = 606 \text{ K}$$

## Ejercicios complementarios:

1. El cloruro de carbonilo ( $\text{COCl}_2$ ), también llamado fosgeno, es un gas venenoso. Las concentraciones en el equilibrio a  $74^\circ\text{C}$  para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo



$[\text{CO}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,054 \text{ M}$  y  $[\text{COCl}_2] = 0,14 \text{ M}$

a) Calcule el valor de  $K_c$

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} \quad \text{reemplazando con los valores de concentraciones:}$$

$$K_c = \frac{0,14}{1,2 \times 10^{-2} \times 0,054} \quad K_c = 216,05$$

b) Calcule el valor de  $K_p$

La expresión que relaciona los valores de  $K_c$  y  $K_p$  es:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{donde: } R = 0,082 \text{ Lx atm x K}^{-1} \text{ x mol}^{-1} \quad T = (74^\circ\text{C} + 273^\circ\text{C}) \text{ K/}^\circ\text{C}$$

$\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$

Reemplazamos:

$$K_p = 216,05 (0,082 \times 347)^{-1} \quad K_p = 614,75$$

2. Considere el equilibrio a 295 K:  $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$

La presión parcial de cada gas es 0,265 atm .

a) Calcule el valor de  $K_p$

Se trata de un equilibrio heterogéneo, debemos recordar que los sólidos y los líquidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio:

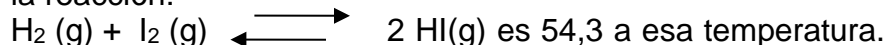
$$K_p = [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{S}] \quad K_p = 0,265 \times 0,265 \quad K_p = 0,07$$

b) Calcule el valor de  $K_c$

sabemos que:  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$  por lo tanto  $K_c$  será igual a:

$$K_c = \frac{0,07}{(0,082 \times 295)^2} \quad K_c = 1,19 \times 10^{-4}$$

3. Una mezcla de 0,2975 mol de  $H_2$ , 0,41 mol de  $I_2$  y 0,369 mol de HI se coloca en un recipiente de acero de 1L de volumen a  $430^\circ C$ . La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:



Calcule las concentraciones de  $H_2$ ,  $I_2$  e HI en el equilibrio.

Con las concentraciones iniciales calculamos el cociente de reacción:

$$Q_c = \frac{[0,369]^2}{[0,2975][0,41]} \quad Q_c = 1,12 \quad Q_c < K_c \text{ por lo tanto la reacción se desplazará } \rightarrow$$

para alcanzar una nueva situación de equilibrio

	$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$		
Conc. Inicial (M)	0,2975	0,41	0,369
Cambio (M)	-x	-x	+2x
Conc. Equilibrio (M)	0,2975-x	0,41-x	0,369 + 2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad 54,3 = \frac{(0,369+2x)^2}{(0,2975-x)(0,41-x)} \quad 50,3x^2 - 40,3x + 6,48 = 0$$

$$X_1 = 0,226 \quad X_2 = 0,5697$$

Cuando los dos valores de X son números positivos, debemos tener presente que una especie química no puede disociarse en una proporción mayor a su concentración inicial, descartamos el  $X_2$  por este motivo.

De esta manera calculamos con  $X_1$  las concentraciones en el equilibrio:

$$[H_2] = (0,2975 - 0,226) M \quad [H_2] = 0,0715 M$$

$$[I_2] = (0,41 - 0,226) M \quad [I_2] = 0,184 M$$

$$[HI] = (0,369 + 0,452) M \quad [HI] = 0,821 M$$

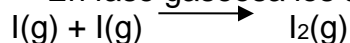
4. A 2000° C, la constante de equilibrio de la reacción:



Si se colocan 0,5 mol de  $\text{N}_2(\text{g})$  y 0,5 mol de  $\text{O}_2(\text{g})$  en un volumen de 1 L. Calcular la concentración de todas las especies en el equilibrio.

	$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$		
Conc. Inicial (M)	0,5	0,5	
Cambio (M)	-x	-x	+2x
Conc. Equilibrio (M)	0,5 - x	0,5 - x	2x
$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$			
	$0,1 = \frac{(2x)^2}{(0,5-x)^2}$	$0,316 = \frac{2x}{0,5-x}$	x=0,068
$[\text{N}_2] = (0,5 - 0,068) \text{ M}$	$[\text{N}_2] = 0,432 \text{ M}$		
$[\text{O}_2] = (0,5 - 0,068) \text{ M}$	$[\text{O}_2] = 0,432 \text{ M}$		
$[\text{NO}] = 0,136 \text{ M}$			

5. En fase gaseosa los átomos de yodo se combinan para formar yodo molecular:



Esta reacción sigue una cinética de segundo orden y el valor de la constante de velocidad es de  $7,0 \times 10^9 / (\text{M} \cdot \text{s})$  a 23° C.

a) Si la concentración inicial de  $\text{I}(\text{g})$  era de 0,086M, calcule la concentración después de 2 min.

Como la reacción es de segundo orden, para calcular la concentración luego de transcurrido un tiempo t debemos utilizar la expresión:

$$\frac{1}{[\text{I}]} = \frac{1}{[\text{I}]_0} + kt$$

De acuerdo con la información que tenemos en el enunciado:

$$t = 120 \text{ s} \quad k = 7,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [\text{I}]_0 = 0,086 \text{ M}$$

reemplazando en la expresión:

$$\frac{1}{[I]} = \frac{1}{0,086M} + 7,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \times 120 s \quad \text{entonces:} \quad [I] = 1,2 \times 10^{-12} M$$

b) Calcule la vida media de la reacción si la concentración inicial de I(g) es de 0,6M y si es de 0,42 M.

La expresión para el cálculo de tiempo de vida media de una reacción de segundo orden es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{[I]_0} \quad \text{sabemos que} \quad k = 7,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$$

cuando  $[I]_0 = 0,6 M$ :  $t_{1/2} = \frac{1}{7,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \times 0,6M} \quad t_{1/2} = 2,38 \times 10^{-11} s$

cuando  $[I]_0 = 0,42 M$ :  $t_{1/2} = \frac{1}{7,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \times 0,42M} \quad t_{1/2} = 3,4 \times 10^{-10} s$

6. La constante de velocidad de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso ( $N_2O$ ) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

k [1/Mxs]	t [°C]
$1,87 \times 10^{-3}$	600
0,0113	650
0,0569	700
0,244	750

Determine en forma gráfica el valor de la energía de activación para la reacción.

Con ayuda de una hoja de cálculos transformamos los valores:

ln k	1/T [K <sup>-1</sup> ]
-6,281816848	0,001145475
-4,482952553	0,001083424
-2,866459938	0,001027749
-1,410587054	0,000977517

Graficamos:



Con la función PENDIENTE en la hoja de cálculos determinamos su valor:

Pendiente=  $-3,45 \times 10^{-5}$

De acuerdo con la expresión:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad \text{la pendiente es igual a: } \frac{-E_a}{R}$$

despejando:  $E_a = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 3,45 \times 10^{-5} \text{ K} \quad E_a = 2,87 \times 10^{-4} \text{ J mol}^{-1}$

7. La constante de velocidad de una reacción de primer orden es  $3,46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 298K ¿Cuál es la constante de velocidad a 350 K si la energía de activación para la reacción es 50,2 kJ/mol?

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

sabemos que:  $k_2 = 3,46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad E_a = 50.200 \text{ J/mol}$

$T_2 = 298 \text{ K} \quad T_1 = 350 \text{ K} \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Reemplazamos y despejamos  $k_1$ :

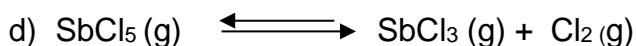
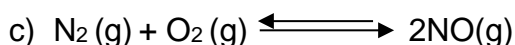
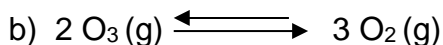
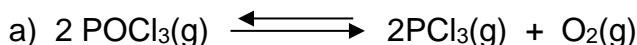
$$\ln k_1 - \ln 3,46 \times 10^{-2} = \frac{-50200 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{350 \text{ K}} \right)$$

$k_1 = 1,79 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

## Ejercicios propuestos:

### Constante de Equilibrio

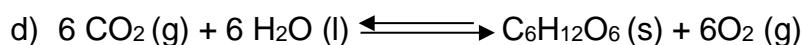
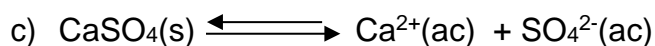
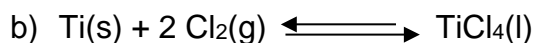
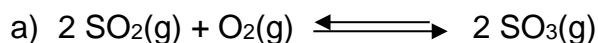
1. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio, expresadas en función de las concentraciones ( $K_c$ ) y en función de las presiones ( $K_p$ ), de las ecuaciones químicas siguientes:



2. Invierta las ecuaciones químicas del punto 1 y repita el ejercicio anterior.

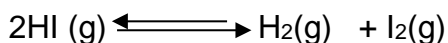
### Equilibrio homogéneo y heterogéneo

3. Escribir la expresión de la constante de equilibrio para las ecuaciones químicas siguientes indicando en cada caso si se trata de un equilibrio homogéneo ó heterogéneo:



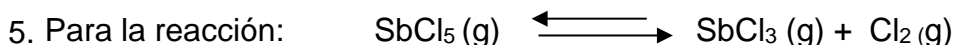
### Cálculo de la K de equilibrio y las concentraciones

4. a) Calcular el valor de  $K_c$  a  $425^\circ\text{C}$  para la ecuación química siguiente:



$[\text{I}_2] = 0,034 \text{ mol/L}; [\text{H}_2] = 0,034 \text{ mol/L}; [\text{HI}] = 0,25 \text{ mol/L}$

b) Suponiendo que los gases se comportan como gases ideales en estas condiciones, calcule el valor de  $K_p$ .



Calcule las concentraciones de cada una de las especies cuando un mol de  $\text{SbCl}_5$  es colocado dentro de un recipiente cerrado de 1L y presenta un grado de descomposición en el equilibrio del 56%.

6. La constante de equilibrio **K<sub>c</sub>** para la reacción:  $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Es 0,025 a 455K. Si se carga un matraz de 1L con 0,5 mol de  $\text{SbCl}_5(\text{g})$  Determine las concentraciones en el equilibrio de todas las sustancias que se encuentran dentro del matraz.

7. Para la reacción:  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Calcule las concentraciones en el equilibrio cuando 1 mol de  $\text{NO}(\text{g})$  es colocado en un recipiente de 2L y sufre un grado de descomposición del 30% cuando se alcanza el equilibrio.

### Predicción del sentido de una reacción

8. Para la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}$   $K_c = 8,8 \times 10^{-4}$  a 2200K

Inicialmente se cuenta con 0,4 moles de  $\text{N}_2(\text{g})$  y 0,4 mol de  $\text{O}_2(\text{g})$  en un recipiente de 2L. Calcule las concentraciones en mol/L de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

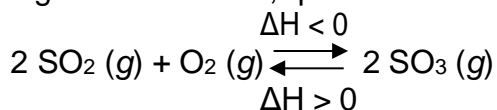
9. Para la reacción:  $2\text{BrCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$   $K_c = 7,0$  a 400K

Inicial	0,5 M	0,25 M	0,25 M
---------	-------	--------	--------

Calcule las concentraciones de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

### Principio de Le Chatelier

10. Analice cómo los cambios que se plantean en la tabla van a afectar a la siguiente reacción, que se encuentra en equilibrio.

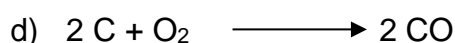
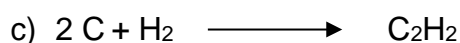
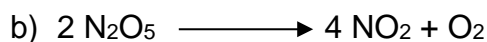
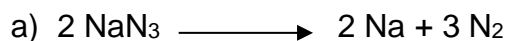


Cambio	La reacción se desplaza hacia la
Aumenta la concentración del producto	
Decrece la concentración de producto	
Aumenta la concentración de un reactivo	
Decrece la concentración de un reactivo	
Aumenta la presión / Disminuye el volumen	
Disminuye la presión/ Aumenta el volumen	
Aumenta la temperatura	
Disminuye la temperatura	
Se agrega un catalizador	

## CINETICA QUIMICA

### Velocidad de reacción y estequiometría

1. Escriba las expresiones de velocidad media en función de la desaparición de reactivos y aparición de productos para cada una de las reacciones siguientes:



### Ley de velocidad

2. Considere la reacción:  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$

a) A partir de los siguientes datos obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de reacción y calcule la constante de velocidad.

A (M)	B(M)	Velocidad (M/s)
0,1	0,1	$4,0 \times 10^{-5}$
0,1	0,2	$4,0 \times 10^{-5}$
0,2	0,1	$16 \times 10^{-5}$

3. Considere la reacción  $\text{A} \longrightarrow \text{B}$

La velocidad de la reacción es  $2,6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$  cuando la concentración de A es 0,25M. Calcular la constante de velocidad si la reacción es:

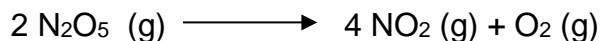
c) de primer orden respecto de A

d) de segundo orden respecto de A

### Relación entre concentración de reactivos y tiempo

4. Cuál es la vida media de un compuesto si 60 % de una muestra de este compuesto se descompone en 35 minutos. Suponga una cinética de primer orden.

5. La descomposición del pentóxido de dinitrógeno en tetracloruro de carbono se lleva a cabo tal como muestra la ecuación química siguiente:



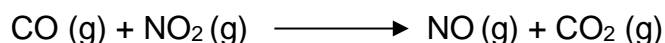
siguiendo una cinética de primer orden. El tiempo de vida media del  $\text{N}_2\text{O}_5$  tiene un valor de 144 s a  $64^\circ\text{C}$ , calcular:

- a) La constante de velocidad de primer orden para la reacción.
- b) El tiempo requerido para que se descomponga el 99% del pentóxido de dinitrógeno.

6. La descomposición del acetaldehído sigue una cinética de segundo orden, con una constante de velocidad de  $0,334 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$ . Calcule el tiempo necesario para que se descomponga el 80% de una muestra de acetaldehído si la concentración inicial es de  $0,025 \text{ M}$

**Constante de velocidad y su dependencia con la energía de activación y la temperatura.**

7. La variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de primer orden:



Está dada en la siguiente tabla:

T (K)	k ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
600	0,028
650	0,22
700	1,3
750	6,0
800	23

Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

8. La constante de velocidad para una reacción de primer orden es  $7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $398 \text{ K}$ . Si la energía de activación es  $600 \text{ kJ/mol}$ , calcule la temperatura a la cual la constante de velocidad será  $15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .