

QUÍMICA GENERAL 2018

TRABAJO PRÁCTICO DE AULA N° 9: CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

INTRODUCCIÓN

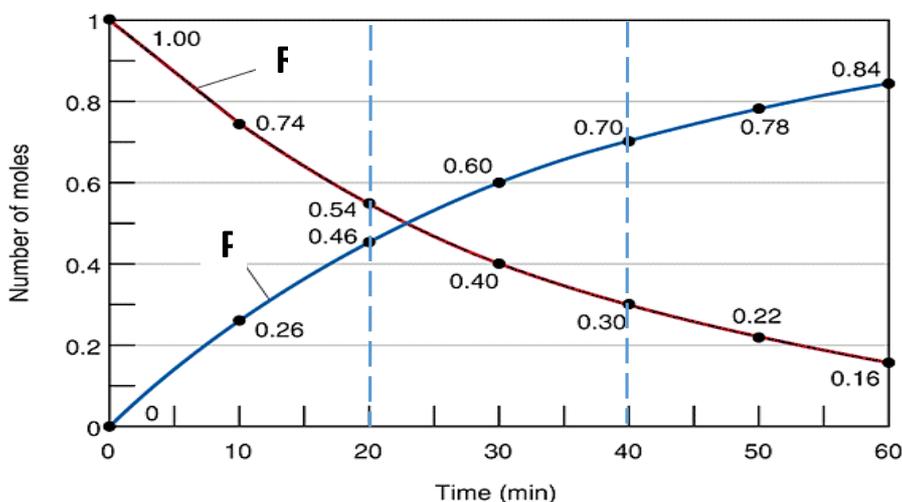
CINÉTICA QUÍMICA

Es la rama de la química que proporciona las herramientas que se pueden utilizar para estudiar las velocidades de las reacciones químicas en los niveles tanto macroscópico como atómico. En este último nivel la información suministrada permite establecer los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones, posibilitando intervenir sobre la velocidad de reacción y optimizar procesos.

Para la reacción: $R \rightarrow P$

$$\text{Velocidad media R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R]_{\text{en } t_2} - [R]_{\text{en } t_1}}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Velocidad media P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_{\text{en } t_2} - [P]_{\text{en } t_1}}{t_2 - t_1}$$



ECUACIÓN DE VELOCIDAD



$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$



ORDEN DE REACCIÓN

Se define como la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de velocidad de la reacción.

m, n, ...: orden de reacción con respecto a A, B, ...

- Generalmente, son números enteros positivos pequeños: 0, 1, 2.
- Ocasionalmente, pueden ser números fraccionarios y/o negativos.
- NO están relacionados con los coeficientes estequiométricos de la reacción global:
- Tanto *m* y *a* como *n* y *b* **NO** tienen por qué coincidir. Solo concuerdan en reacciones que transcurren en un solo paso denominadas **reacciones elementales**.
- ***m + n + ...***: orden de reacción total, u orden global de reacción.

CONSTANTE DE VELOCIDAD: k

- Depende de la reacción, de la temperatura y de los catalizadores si los hubiera.
- Su valor indica si la reacción es rápida o lenta.
- Sus unidades dependen del orden de la reacción.
 $k [=] M^{1-(m+n+\dots)}/t \Rightarrow [=] M^{1-(orden\ total)}/t$

FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN

- **La naturaleza misma de los reactivos**: Afecta la ruptura y formación de nuevos enlaces que se dan lugar durante la reacción.
- **La concentración de los reactivos**: La mayoría de las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.
- **La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción**: La rapidez de las reacciones químicas aumenta conforme se eleva la temperatura.
- **La presencia de un catalizador**: Un catalizador aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumido en la misma. La fisiología de casi todas las especies vivas depende de manera crucial de las enzimas, que actúan como catalizadores biológicos aumentando la velocidad de reacciones bioquímicas específicas.
- **El área superficial de los reactivos y/o catalizadores**: Las reacciones en las que participan sólidos suelen avanzar más rápidamente conforme se aumenta el área superficial del sólido.



EQUILIBRIO QUÍMICO

Es el estado en el que las actividades químicas o las concentraciones de los reactivos y los productos no tienen ningún cambio neto en el tiempo durante un proceso químico. En una reacción cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales y no hay cambios netos en cualquiera de las concentraciones de los reactivos o productos el proceso se encuentra en un equilibrio dinámico.

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La siguiente expresión matemática representa a la constante de equilibrio (K) a temperatura constante para la reacción **reversible** general: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Siendo:

K_c: constante de equilibrio en función de las concentraciones molares

[A]: concentración molar (moles/L) del reactivo A en el equilibrio

[B]: concentración molar del reactivo B en el equilibrio

[C]: concentración molar del producto C en el equilibrio

[D]: concentración molar del producto D en el equilibrio

a, b, c y d: coeficientes moleculares.

Esta expresión de la constante de equilibrio se aplica a sustancias en estado gaseoso y a soluciones en estado de agregación líquido. Si en las reacciones involucradas intervienen líquidos puros o sustancias sólidas puras, éstas no se consideran en la expresión de la misma. La constante de equilibrio permite evaluar si una determinada reacción se verá favorecida hacia la formación de productos o reactivos.

Si $K_c > 1$, en el equilibrio predominan los productos.

Si $K_c < 1$, en el equilibrio predominan los reactivos.

Además, resulta útil considerar que cuando se trabaja con reacciones que ocurren en fase gaseosa, se suelen utilizar las presiones parciales de los reactivos y productos en el equilibrio obteniéndose la siguiente expresión:

$$K_p = \frac{[PC]^c \cdot [PD]^d}{[PA]^a \cdot [PB]^b}$$

Siendo:

[PA]: presión parcial en atmósferas del reactivo A en el equilibrio

[PB]: presión parcial en atmósferas del reactivo B en el equilibrio

[PC]: presión parcial en atmósferas del producto C en el equilibrio

[PD]: presión parcial en atmósferas del producto D en el equilibrio

COCIENTE DE REACCIÓN

La expresión matemática del cociente de reacción para la reacción general



$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



El cociente de reacción tiene la misma expresión matemática que la constante de equilibrio, pero las concentraciones aquí necesariamente no son las concentraciones en el equilibrio químico.

Si las concentraciones son iguales a las del equilibrio entonces $Q=K_c$

Si son distintas a las concentraciones del equilibrio entonces $Q \neq K_c$.

Para un sistema en determinadas condiciones si $Q \neq K_c$ el sistema no está en equilibrio. **Entonces, comparando la magnitud Q con K_c se puede predecir el sentido en que debe producirse la reacción para alcanzar el equilibrio.** Es decir, nos permite decidir si debe producirse la reacción directa (a la derecha) o la reacción inversa (a la izquierda) para que se establezca el equilibrio.

Si $Q < K$ la reacción hacia la derecha (directa) predomina hasta que se alcanza el equilibrio.

Si $Q = K$ el sistema está en equilibrio.

Si $Q > K$ predomina la reacción hacia la izquierda (indirecta) hasta que se alcanza el equilibrio.

DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO: Principio de Le Chatellier

“Si se produce un cambio en alguno de los factores (concentración, presión, temperatura) que condicionan el equilibrio de un sistema, el sistema responde de manera de reducir esos cambios o perturbaciones y evoluciona para restablecer nuevamente el equilibrio”.

I- GUÍA DE ESTUDIO

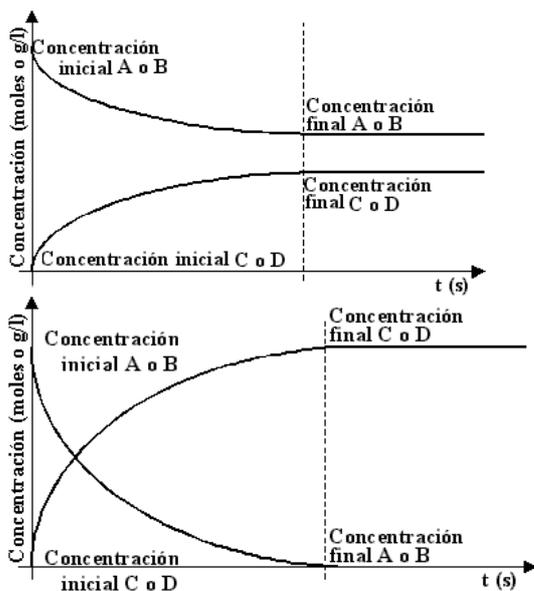
1. Indique qué estudia la Cinética Química. Defina velocidad de reacción.
2. Indique cómo se representan la velocidad promedio y la velocidad instantánea en términos de reactivos y de productos.
3. Defina orden de reacción.
4. Mencione los factores que afectan a la velocidad de reacción.
5. Expresé qué son los catalizadores y cómo actúan sobre la velocidad de reacción.
6. Explique cuándo una reacción química alcanza el equilibrio. Indique cómo son las velocidades directa e inversa en la situación de equilibrio.
7. Deduzca, a partir de las ecuaciones de velocidad directa e inversa, la expresión de la constante de equilibrio.
8. Explique qué entiende por equilibrio dinámico.
9. Qué indica un valor de la constante de equilibrio grande.
10. La K_{eq} es adimensional, explique por qué.
11. Indique en qué estado de agregación deben estar los compuestos que forman la reacción para intervenir en la expresión de la constante de equilibrio.
12. Indique de qué factor/es depende el valor de la constante de equilibrio K .
13. Establezca la relación entre K_p y K_c .
14. Qué entiende por cociente de reacción.
15. Enuncie el Principio de Le Chatellier.
16. Indique las variables que pueden modificar la situación de equilibrio.

II- RESOLVER

1- Cuando se coloca un mol del gas hidrógeno (H_2 , incoloro) y un mol de gas yodo (I_2 , púrpura) en un recipiente cerrado de 1 litro y a una temperatura de $445\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que a medida que pasa el tiempo la intensidad del color de la mezcla va disminuyendo porque se va formando yoduro de hidrógeno (HI) que es incoloro. Sin embargo, al cabo de cierto tiempo el color púrpura reaparece. Aunque luego de un intervalo de tiempo, lo notable es que se llega a un momento en que se observa que la intensidad del color ya no cambia con el tiempo, es decir que permanece constante. Represente mediante ecuaciones químicas el sistema descrito en el texto de arriba.

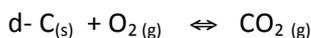
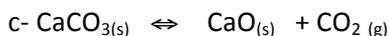
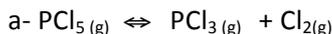
El sistema descrito ha llegado a un estado donde las concentraciones de I_2 , H_2 y HI permanecen constantes, aún cuando las reacciones continúan efectuándose. Se ha alcanzado un estado de equilibrio dinámico (las velocidades de reacción directa e inversa son iguales) que se denomina EQUILIBRIO QUÍMICO y para el cual se puede establecer una constante de equilibrio.

2- Compare los siguientes gráficos y diga que gráfico sería más adecuado para representar la situación descrita en el punto 1.



3- Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones para el sistema descrito en el texto del punto 1.

4- Plantee la expresión de K_c para las siguientes reacciones:





- 5- En un recipiente de 6 L se coloca PCl_5 y se lo somete a descomposición térmica a 250°C . Alcanzado el equilibrio el recipiente contiene 0,105 moles de PCl_5 , 0,16 moles de PCl_3 y 0,16 moles de Cl_2 . Determine K_c para la descomposición de PCl_5 a 250°C .
- 6- Un sistema en equilibrio está formado por 0,56 moles de N_2O_4 y 0,00224 moles de NO_2 en un recipiente de 0,8 L. Teniendo en cuenta la reacción involucrada calcule K_c .



En los problemas presentados hasta aquí calculamos K_c conociendo las concentraciones de las especies químicas involucradas en el equilibrio del sistema en estudio. Ahora calcularemos las concentraciones en el equilibrio de las especies químicas partiendo de las concentraciones iniciales de las mismas y conociendo el valor de K_c .

- 7- Si se hacen reaccionar 1 mol de I_2 y 1 mol de H_2 a 450°C en un recipiente de 1 L. Si $K_c = 64$, calcule la composición del sistema en el equilibrio.

- 8- Para la siguiente reacción:



Se ha determinado experimentalmente que K_c es 0,227 a 2000 K. Si se mezclan 1 mol de CO y 1 mol de H_2O en un recipiente de 2 L, calcule las concentraciones de todas las especies cuando se alcanza el equilibrio químico.

- 9- Al calentar dióxido de nitrógeno en un recipiente cerrado, se descompone según:



Un recipiente contiene inicialmente 0,0189 mol/L de NO_2 . Se calienta hasta 327°C y, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de NO_2 es de 0,0146 mol/l. Calcule K_p .

- 10- Para el siguiente sistema:



Si en un recipiente de 1 L hay 1 mol de H_2 , 2 moles de I_2 y 3 moles de HI , sabiendo que $K_c = 64$ a 450°C :

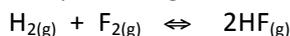
- Diga si el sistema se encuentra en equilibrio.
- Si no es así, ¿qué debe ocurrir para que se alcance el equilibrio?

- 11- Para el siguiente sistema:



$K_c = 1 \times 10^{-13}$ a temperatura constante.

- Si en un momento determinado se registran las siguientes concentraciones de las especies químicas involucradas diga si el sistema se encuentra en equilibrio o no:
 $[\text{HF}] = 0,8 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 4 \text{ M}$ y $[\text{F}_2] = 3 \text{ M}$
- Si no es así, ¿qué debe ocurrir para que se alcance el equilibrio?
- Plantee la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



- Compare la K_c del punto c con la expresión y valor numérico de la constante obtenida en el punto a.



12- Dado el sistema $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ que está en equilibrio en un recipiente cerrado, indique:

- Si se produce un incremento de la presión externa, en qué sentido se desplazará la reacción para restablecer el equilibrio.
- Si se extrae $NH_{3(g)}$ a medida que se produce, esto provoca que disminuya su concentración en el sistema, ¿en qué sentido se desplazará la reacción para restablecer el equilibrio.
- Si se añade H_2 y N_2 , esto provoca que sus concentraciones en el sistema aumenten, ¿en qué sentido se desplazará la reacción para restablecer el equilibrio.

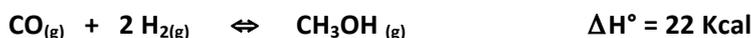
13- Dado el sistema $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$ que está en equilibrio en un recipiente cerrado, indique cómo se modificaría si:

- Se adiciona oxígeno al sistema.
- Se adiciona CO_2 .
- Se retira CO_2 .
- Se aumenta la presión sobre el sistema.
- Se adiciona un catalizador.

14- Para el sistema que está en equilibrio: $N_2O_{4(g)} + \text{calor} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

- Indique en qué sentido se desplazará la reacción para restablecer el equilibrio cuando disminuya la temperatura y cuando aumente.
- Diga cómo debe modificarse la presión externa para favorecer la producción de NO_2 .

15- Para la siguiente reacción endotérmica marque la opción que indique la respuesta correcta:



- El aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda y el de la presión hacia la derecha.
- Los aumentos de la temperatura y de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.
- El aumento de la temperatura y la disminución de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.
- Las disminuciones de la temperatura y de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.
- La disminución de la temperatura y el aumento de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.

16- Para la siguiente reacción la constante de equilibrio, K_c , es de 4,2 a 1650 °C. Para iniciarla se inyectan 0,8 moles de H_2 y 0,8 moles de CO_2 en un recipiente de 5,0 L. Marque la opción que indique la concentración de todas las especies en el equilibrio:

- | | $H_2_{(g)} + CO_{2(g)}$ | \rightleftharpoons | $H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ | |
|----|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| a. | $[H_2] = 0,052 \text{ M};$ | $[CO_2] = 0,052 \text{ M};$ | $[CO] = 0,107 \text{ M};$ | $[H_2O] = 0,107 \text{ M};$ |
| b. | $[H_2] = 0,16 \text{ M};$ | $[CO_2] = 0,16 \text{ M};$ | $[CO] = 0,16 \text{ M};$ | $[H_2O] = 0,16 \text{ M}.$ |
| c. | $[H_2] = 0,16 \text{ M};$ | $[CO_2] = 0,16 \text{ M};$ | $[CO] = 0,100 \text{ M};$ | $[H_2O] = 0,100 \text{ M}.$ |
| d. | $[H_2] = 0,37 \text{ M};$ | $[CO_2] = 0,37 \text{ M};$ | $[CO] = 0,537 \text{ M};$ | $[H_2O] = 0,537 \text{ M}.$ |
| e. | $[H_2] = 0,7 \text{ M};$ | $[CO_2] = 0,7 \text{ M};$ | $[CO] = 0,1 \text{ M};$ | $[H_2O] = 0,1 \text{ M}.$ |