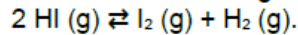


EJERCICIOS DE SELECTIVIDAD CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

Pregunta A5.- En un recipiente cerrado de 10 L se mezcla HI, I₂ e H₂. Sus presiones parciales iniciales son p(HI) = 0,7 atm, p(I₂) = 0,02 atm y p(H₂) = 0,02 atm. Se calienta a 700 K estableciéndose el siguiente equilibrio:



- a) Calcule el valor de K_p sabiendo que la presión parcial en el equilibrio de HI es de 0,64 atm.
 b) Calcule el valor de K_c a esa temperatura
 c) Razone en qué sentido se producirá la reacción para alcanzar el equilibrio para los tres experimentos detallados en la tabla.

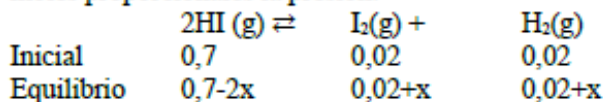
Experimento	mol HI	mol H ₂	mol I ₂
1	1	0,1	0,1
2	10	0,1	0,1
3	1	0,078	0,078

SOLUCIÓN:

2018-Junio-Coincidentes

Pregunta A5.-

- a) Podemos plantear el equilibrio con presiones al ser volumen constante en recipiente cerrado y ser moles proporcionales la presión.



Se nos da como dato que la presión parcial en el equilibrio de HI es 0,64 atm, luego 0,7-2x=0,64 implica que x=0,03 atm, y las presiones parciales en el equilibrio de I₂ e H₂ son 0,02+0,03=0,05 atm

$$K_p = \frac{P_{I_2} P_{H_2}}{P_{HI}^2} = \frac{0,05^2}{0,64^2} = 6,1 \cdot 10^{-3}$$

- b) $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ Al ser el número de moles de gas en reactivos y productos el mismo, K_p y K_c coinciden numéricamente.

c) Para cada experimento podemos hallar el cociente de reacción y compararlo con la constante de equilibrio para ver cómo evolucionará la reacción (no se indica explícitamente pero asumimos que los tres experimentos se realizan a 700 K que es a la temperatura a la que hemos calculado los valores de las constantes). Como se dan datos de moles, podemos dividir por el volumen dado de 10 L para tener concentraciones y comparar con K_c, pero podemos comprobar que no es necesario usar el volumen (tampoco se ha utilizado en apartado a ni en b)

$$Q = \frac{[I_2][H_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{n_{I_2}}{V} \frac{n_{H_2}}{V}}{\frac{n_{HI}^2}{V^2}} = \frac{n_{I_2} n_{H_2}}{n_{HI}^2}$$

Experimento 1 $Q_1 = \frac{0,1^2}{1^2} = 10^{-2} > K_c$ Se desplazará hacia HI (aumentar denominador)

Experimento 2 $Q_2 = \frac{0,1^2}{10^2} = 10^{-4} < K_c$ Se desplazará hacia I₂ e H₂ (aumentar numerador)

Experimento 3 $Q_3 = \frac{0,078^2}{1^2} = 6,084 \cdot 10^{-3} < K_c$ Se desplazará hacia I₂ e H₂ (aumentar numerador)

2018-Junio

Pregunta A4.- A 25°C se produce la reacción $AB_3(g) \rightleftharpoons AB_2(g) + 1/2 B_2(g)$, cuando se alcanza el equilibrio $AB_3(g)$ está disociado al 65% con una presión total de 0,25 atm. Calcule:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

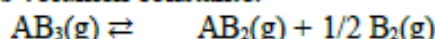
b) K_p y K_c .

Dato. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

SOLUCIÓN:

Pregunta A4.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (desconocemos valor inicial) y con grado de disociación, asumimos volumen constante.



Inicial	n_0	0	0
Equilibrio	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\cdot 1/2\alpha$

El número de moles total en el equilibrio es $n_T = n_0(1-\alpha+\alpha+0,5\alpha) = n_0(1+0,5\alpha)$

Numéricamente $\alpha = 0,65 = 65\% \rightarrow n_T = n_0(1+0,5\cdot 0,65) = 1,325\cdot n_0$

Calculamos las fracciones molares como paso intermedio a las presiones parciales

$$\chi_{AB_3} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+0,5\alpha)} = \frac{0,35}{1,325} \quad \chi_{AB_2} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+0,5\alpha)} = \frac{0,65}{1,325} \quad \chi_{B_2} = \frac{n_0\cdot 0,5\alpha}{n_0(1+0,5\alpha)} = \frac{0,5\cdot 0,65}{1,325}$$

Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio que se piden son:

$$P_{AB_3} = \chi_{AB_3} \cdot P_{total} = \frac{0,35}{1,325} \cdot 0,25 = 0,0660 \text{ atm}$$

$$P_{AB_2} = \chi_{AB_2} \cdot P_{total} = \frac{0,65}{1,325} \cdot 0,25 = 0,123 \text{ atm}$$

$$P_{B_2} = \chi_{B_2} \cdot P_{total} = \frac{0,5\cdot 0,65}{1,325} \cdot 0,25 = 0,0613 \text{ atm}$$

También $P_{B_2} = P_{total} - P_{AB_3} - P_{AB_2} = 0,25 - 0,0660 - 0,123 = 0,061 \text{ atm}$

$$b) \quad K_p = \frac{P_{AB_2} \cdot P_{B_2}^{1/2}}{P_{AB_3}} = \frac{0,123 \cdot 0,0613^{1/2}}{0,0660} = 0,461 \text{ atm}^{1/2}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{(1,5-1)}} = \frac{0,461}{(0,082 \cdot (273+25))^{0,5}} = 0,0933 \text{ M}^{1/2}$$

Pregunta B2.- La reacción $3 A(g) + B(g) \rightarrow 2 C(g) + D(g)$ es de orden 1 respecto de A y de orden 2 respecto de B.

a) Escriba la velocidad de la reacción en función de cada especie y justifique si la velocidad de desaparición de B es doble de la velocidad de desaparición de A.

b) Obtenga las unidades de la constante de velocidad.

c) Razone si la reacción directa es endotérmica sabiendo que la energía de activación es 35 kJ y la de la reacción inversa es 62 kJ.

d) Explique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

SOLUCIÓN:

Pregunta B2.-

a) La velocidad de reacción en función de cada especie es (positiva en sentido directo, desaparición)

$$v = \frac{-1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

La velocidad de desaparición de reactivo B es la misma que la velocidad de desaparición de reactivo A, ya que ambas miden variación de concentración (mol/L) por unidad de tiempo; es igual entre distintos reactivos y productos porque se tienen en cuenta los coeficientes estequiométricos.

Si se plantea velocidad de desaparición como $d[A]/dt$ y $d[B]/dt$ si serían diferentes, y la velocidad de desaparición de A sería 3 veces mayor que la de desaparición de B, no doble.

b) La ecuación de velocidad es $v=k[A][B]^2$ por ser orden 1 respecto de A y orden 2 respecto de B. Dado que la velocidad tiene unidades de $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y la concentración $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, se puede ver que las unidades de la constante de velocidad k es de $\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

c) Si la energía de activación en sentido directo son 35 kJ y en sentido inverso son 62 kJ, se puede plantear que la energía del complejo activado es (se podría representar un diagrama de energía)

$$E_{\text{reactivos}} + E_{\text{directa}} = E_{\text{productos}} + E_{\text{inversa}}$$

lo que nos permite plantear la variación de energía en la reacción

$$E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = E_{\text{directa}} - E_{\text{inversa}} = 35 - 62 = -27 \text{ kJ, negativa, luego es exotérmica}$$

d) Se pide cómo afecta a la velocidad de reacción definida por $v=k[A][B]^2$, no al equilibrio.

Posible variación k: según la ecuación de Arrhenius $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ si la temperatura es constante no varía la constante de velocidad.

Posible variación [A] y [B]: un aumento de volumen a temperatura constante supone una disminución de presión, y por lo tanto de concentración de todas las especies, por lo que disminuirá [A] y [B], y por lo tanto la velocidad de reacción.

Cualitativamente al aumentar el volumen a temperatura constante habrá menos choques efectivos entre reactivos y menor velocidad de reacción.

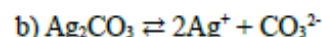
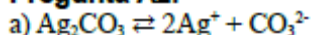
2018-Modelo

Pregunta A2.- La solubilidad del carbonato de plata, a 25 °C, es 0,0318 g·L⁻¹.

- Escriba el equilibrio de solubilidad de esta sal en agua.
- Calcule la concentración molar de ion plata en una disolución saturada de carbonato de plata, a 25 °C.
- Calcule la constante del producto de solubilidad del carbonato de plata a 25 °C.
- Explique, con un ejemplo, cómo variará la solubilidad de esta sal por efecto de un ion común. Datos. Masas atómicas: C = 12,0; O = 16,0; Ag = 107,9.

SOLUCIÓN:

Pregunta A2.-



exceso 2s s

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 2 \cdot 0,0318 = 0,0636 \text{ g/L.}$$

$$\text{Masa molar } \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 107,9 \cdot 2 + 12 + 3 \cdot 16 = 275,8 \text{ g/mol } \text{Ag}_2\text{CO}_3$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,0636 / 275,8 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{c) } K_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (0,0318 / 275,8)^3 = 6,13 \cdot 10^{-12}$$

d) Si añadimos una sustancia iónica soluble que aporte un ion común a los de Ag_2CO_3

que son Ag^+ y CO_3^{2-} , estaremos añadiendo productos al equilibrio de solubilidad, por lo que según Châtelier el equilibrio se desplazará hacia reactivos para oponerse a ese aumento de productos, y la solubilidad de Ag_2CO_3 disminuirá.

Pregunta B2.- Sabiendo que la reacción ajustada $2A + B \rightarrow P$ es elemental:

- Escriba la ley de velocidad para dicha reacción.
- Determine los órdenes parciales de reacción respecto a ambos reactivos, el orden total y las unidades de la constante cinética.
- ¿Cuál es la molecularidad de la reacción?
- Explique cómo afecta a la velocidad de la reacción un aumento de la temperatura.

SOLUCIÓN:

Pregunta B2.-

a) $v = k[A]^2 \cdot [B]$

b) Orden 2 respecto a A, orden 1 respecto a B. El orden total es 3

Las unidades de velocidad son concentración/tiempo, por lo que despejando k sus unidades serán concentración/tiempo $\cdot (1/\text{concentración}^3) = 1/(\text{tiempo} \cdot \text{concentración}^2)$

En el caso de manejar molaridad y segundos, $k = 1/(\text{M}^2 \cdot \text{s}) = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

c) Como enunciado indica que es una reacción elemental, la molecularidad coincide con el orden total de la reacción, que es 3.

d) Si la temperatura aumenta también lo hace la constante cinética según la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \text{ y por lo tanto aumenta la velocidad de la reacción.}$$

Pregunta B4.- Cuando se introducen 2 mol de A y 2 mol de B en un recipiente de 20 L y se calienta a 600 °C, se establece el siguiente equilibrio: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$, con una constante $K_p = 0,42$. Calcule:

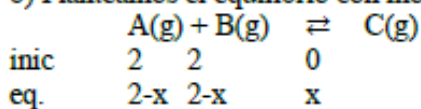
- La constante K_c .
 - Las concentraciones de A, B y C en el equilibrio.
 - Las presiones parciales de A, B y C en el equilibrio.
 - Justifique hacia dónde se desplazaría el equilibrio si aumentase la presión total.
- Dato. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

SOLUCIÓN:

Pregunta B4.-

a) $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{1-2}} = K_p \cdot RT = 0,42 \cdot 0,082 \cdot (273+600) = 30,1 \text{ M}^{-1}$

b) Planteamos el equilibrio con moles



$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\frac{x}{20}}{\frac{(2-x)}{20} \cdot \frac{(2-x)}{20}} \Rightarrow 30,1 \cdot (2-x)^2 = 20 \cdot x \Rightarrow 30,1x^2 - 120,4x + 120,4 = 20x$$

$$30,1x^2 - 140,4x + 120,4 = 0 \Rightarrow x = \frac{140,4 \pm \sqrt{140,4^2 - 4 \cdot 30,1 \cdot 120,4}}{2 \cdot 30,1} = \frac{1,13253}{3,53192}$$

Las concentraciones en equilibrio son

$$[A] = [B] = (2 - 1,13253) / 20 = 0,0433735 \approx 0,043 \text{ M}$$

$$[C] = 1,13253 / 20 = 0,0566265 \approx 0,057 \text{ M}$$

$$c) P(A) = P(B) = n_A \cdot R \cdot T / V = (2 - 1,13253) \cdot 0,082 \cdot (273 + 600) / 20 = 3,1049 \approx 3,10 \text{ atm}$$

$$P(C) = n_C \cdot R \cdot T / V = 1,13253 \cdot 0,082 \cdot (273 + 600) / 20 = 4,0537 \approx 4,05 \text{ atm}$$

d) Según le Châtelier el sistema se opondrá al aumento de la presión, por lo que se desplazará hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que es hacia productos (hacia C).