

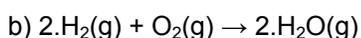
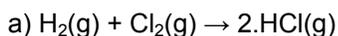


Universidad de Santiago de Chile  
Departamento de Ingeniería Química

## GUIA DE EJERCICIOS (Equilibrio Químico y Cinética Química Empírica)

Autor: Prof. Julio Romero

1. Describa aplicando el principio de Le Chatelier como afectará un aumento de presión a estas reacciones:



Rta.: a) No la afecta

b) La favorece

2. En un recipiente cerrado a 200 °C y 760 mm de Hg de presión, el sistema en equilibrio:



dió la siguiente concentración:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,096 \text{ moles/litro}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,45 \text{ moles/litro}$$

calcular:

a) La constante de equilibrio.

b) El efecto que tiene la concentración de las sustancias en equilibrio ante un aumento de la temperatura.

c) El efecto que tiene la concentración de las sustancias en equilibrio ante una disminución de la presión.

d) El efecto que tiene la concentración de las sustancias en equilibrio ante un aumento de la concentración de  $\text{PCL}_5$ .

e) El efecto que tiene la concentración de las sustancias en equilibrio ante la presencia de un catalizador.

Rta.: a)  $2,04 \cdot 10^{-2}$  moles/litro

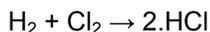
b) Disminuye la concentración de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$

c) Aumenta la concentración de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$

d) Aumenta la concentración de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$

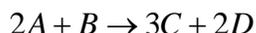
e) No varía la concentración

3. Siendo la reacción:



exotérmica, ¿qué sucede al variar la temperatura?, explique que pasa ante un aumento y ante una disminución de temperatura

4. Para la reacción general:



La cual se realiza en estado gaseoso a una temperatura de 25°C, se encontró que cuando se mezclan inicialmente 1 mol de A, 2 moles de B y 1 mol de D, permitiendo que el sistema alcance el equilibrio, la mezcla final contiene 0,9 mol de C.

- Con la información entregada ¿puede estimar el valor de la constante de equilibrio  $K_p$ ?
- ¿Cuál es el valor de  $K_x$ ?
- ¿Qué ocurre en el sistema si la presión aumenta 5 veces su valor inicial y la temperatura permanece constante? ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio? ¿cómo varía  $K_p$  y  $K_x$ ?
- Si  $\Delta_r G^\ominus = -16,5 \text{ KJ mol}^{-1}$  ¿Cuál es el valor de la presión total bajo condiciones de equilibrio, suponiendo que la presión estándar es igual a 1 atm?

5. Se alimenta un reactor con una mezcla estequiométrica de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$  para realizar la reacción:



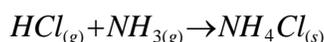
El reactor es rígido y está cerrado herméticamente. La reacción se lleva a cabo a  $T = 298 \text{ K}$  y a una presión de 5 atm

En calidad de ingeniero de procesos, se le consulta sobre los siguientes puntos:

- Indique las fracciones molares de cada componente cuando se alcance el equilibrio bajo las condiciones especificadas
- Señale el valor de las fracciones molares de cada componente si la reacción se realiza a 300°C y 1 atm de presión total. Realice todos los supuestos que considere necesarios

- c) Si al sistema del punto b (300°C, 1 atm) se le inyecta  $\text{PCl}_5$  adicional hasta alcanzar una presión de 3 atm ¿Cómo varían los valores de las constantes  $K_p$  y  $K_x$ ? ¿Cuál es el valor de la fracción de cada componente en equilibrio en estas condiciones?
- d) Si se repiten los cálculos del punto c, pero ahora se inyecta nitrógeno (gas inerte) para aumentar la presión desde 1 atm hasta 3 atm ¿Cómo varían los valores de las constantes  $K_p$  y  $K_x$ ? ¿Es posible calcular el valor de la fracción de cada componente en equilibrio en estas condiciones?

6. Para la reacción descrita por la siguiente ecuación:



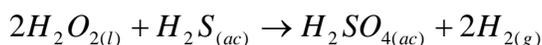
Se solicita:

- a) Calcular la constante de equilibrio a 298 K.
- b) ¿Qué efecto genera el aumento de presión en esta reacción?, ¿Qué efecto genera un aumento de la presión de 10 veces su valor inicial sobre la constante de equilibrio  $K_p$  y la constante de concentración  $K_x$ ?
- c) ¿Esta reacción es endotérmica o exotérmica?, ¿Qué efecto produce en ella el aumento de la temperatura?, justifique su respuesta a través de la isocora de Van't Hoff.
- d) Suponiendo que la variación de la entalpía de reacción en función de la temperatura está dada por:

$$\Delta_r H \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) = -42107,66 + 2,55T ; \quad \text{con } T(\text{K})$$

Calcule la constante de equilibrio ( $K_p$ ) a 500°C y 700°C.

7. Para la reacción descrita por la siguiente ecuación:



Se solicita:

- e) Calcular la constante de equilibrio a 298 K.
- f) ¿Qué efecto genera el aumento de presión en esta reacción?, ¿Qué efecto genera un aumento de la presión de 5 veces su valor inicial sobre la constante de equilibrio  $K$ ?
- g) ¿Esta reacción es endotérmica o exotérmica?, ¿Qué efecto produce en ella el aumento de la temperatura?, justifique su respuesta a través de la isocora de Van't Hoff.
- h) Suponiendo que la variación de la entalpía de reacción en función de la temperatura está dada por:

$$\Delta_r H \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) = -118,184 * 10^3 + 3,5T ; \quad \text{con } T(\text{K})$$

Calcule la constante de equilibrio ( $K$ ) a 500°C y 700°C.

8. Admitiendo que la velocidad de las reacciones se duplica cada 10 °C que aumenta la temperatura y, sabiendo que una sal, en 20 minutos se descompone un 90 %, ¿cuánto habría tardado si se hubiera calentado 20 °C más?.

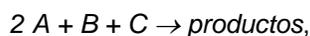
9. Se midieron los siguientes datos de la descomposición de butaraldehído en función de la temperatura, obteniendo las siguientes constantes de velocidad:

T (°C)	25	75	125	175	225
k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	7.9·10 <sup>6</sup>	3.0·10 <sup>7</sup>	7.9·10 <sup>7</sup>	1.7·10 <sup>8</sup>	3.2·10 <sup>8</sup>

Determine, realizando todos los supuestos que considere necesarios:

- ¿Cuál es el orden global de reacción?
- El factor preexponencial y la Energía de Activación
- La constante de velocidad cuando la temperatura del sistema es 500°C
- El tiempo de vida media a 30°C cuando la concentración inicial de butaraldehído es de 1·10<sup>-8</sup> mol/L

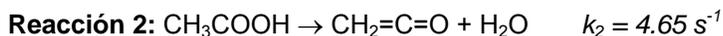
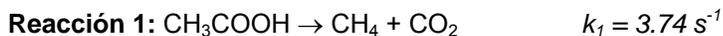
10. Las velocidades iniciales de variación de concentración de productos, v<sub>o</sub>, para la reacción:



a 300 K, partiendo de varios conjuntos de concentraciones iniciales, se presentan en la tabla adjunta (concentraciones en mol L<sup>-1</sup>, v<sub>o</sub> en mol L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). Sólo se sabe que la ley de velocidad es de forma sencilla. Determine los órdenes parciales y el orden total, así como la constante de velocidad.

Corrida n°	1	2	3	4
[A] <sub>o</sub> (M)	0.20	0.60	0.20	0.60
[B] <sub>o</sub> (M)	0.30	0.30	0.90	0.30
[C] <sub>o</sub> (M)	0.15	0.15	0.15	0.45
v <sub>o</sub> (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	0.6 x 10 <sup>-2</sup>	1.81 x 10 <sup>-2</sup>	5.38 x 10 <sup>-2</sup>	1.81 x 10 <sup>-2</sup>

11. La descomposición en fase gaseosa de ácido acético a 1189 K tiene lugar por medio de dos reacciones paralelas que se indican a continuación:



Determine:

- El orden de las reacciones 1 y 2
- El rendimiento máximo en  $\text{CH}_2\text{CO}$  (en %) que se puede obtener a esta temperatura
- Si se realiza esta reacción considerando una cantidad inicial de 10 moles de ácido acético en un reactor de 2 litros ¿Cuál es el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , y el tiempo necesario para reducir la concentración de ácido acético al 10% de su valor inicial?

*Datos: el rendimiento se define como la cantidad de producto obtenida en función de la cantidad inicial de reactante incorporada para la reacción.*

12. Considérese una reacción caracterizada por una condición de equilibrio, cuya estequiometría está dada por:



Se sabe que tanto la cinética de la reacción directa como inversa son de primer orden.

A través de experimentos, se ha determinado que la constante de velocidad para la reacción directa es  $k_{directa} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y para la reacción inversa  $k_{inversa} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Si la concentración inicial de A es 0,7 mol/L y no hay presencia de B:

- Calcule la constante de equilibrio en función de las concentraciones;
- Estime el tiempo de vida media de la reacción (en horas);
- ¿Cuánto tiempo (en horas) es necesario para reducir la concentración de A a un 10% de su valor inicial? ¿Qué indica el valor encontrado? Justifique su respuesta.

13. En la tabla siguiente se entregan los datos para la hidrólisis del benzoato de metilo (A):

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
[A] (M)	0.00440	0.00355	0.00298	0.00257	0.00226	0.00201	0.00181	0.00165	0.00152

Determine:

- a) El orden de la reacción y el valor de la constante de velocidad;
- b) El volumen de un reactor que funciona en régimen continuo, cuando se alimentan 50 ml/s de una solución con una concentración inicial de  $4.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L y se extrae un mismo flujo con una concentración de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Realice todos los supuestos que considere necesarios.