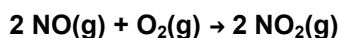


NOME \_\_\_\_\_

1.- Estúdase a cinética da seguinte reacción química en fase gasosa:



e obtense que, a certa temperatura, mantida constante, a velocidade inicial da reacción depende das concentracións tal e como se indica:

Experimento	v (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	[NO] (mol · L <sup>-1</sup> )	[O <sub>2</sub> ] (mol · L <sup>-1</sup> )
1	0.028	0.020	0.010
2	0.056	0.020	0.020
3	0.224	0.040	0.020
4	0.014	0.010	0.020

- a) Determina as ordes parciais e a orde total de reacción.  
b) Calcula o valor da constante cinética coas súas unidades.

**Solución:**

- a) Para a ecuación cinética do tipo  $v = k[\text{NO}]^\alpha[\text{O}_2]^\beta$ , os expoñentes  $\alpha$  e  $\beta$  se calculan por tanteo nos experimentos 1 e 2, [NO] é constante e vemos que, tanto v como [O<sub>2</sub>], se duplican; por tanto,  $\beta = 1$

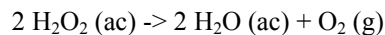
Por outra parte, nos experimentos 2 e 3, [O<sub>2</sub>] é constante e cando [NO] se duplica, v aumenta catro veces; entón,  $\alpha = 2$ .

A comparación en calquera outra parella de experimentos corrobora que:  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$ . A orde total da reacción é 3.

- b) Substituíndo na ecuación cinética  $k = v/[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$  os valores de calquera dos catro experimentos, obtemos:  $k = 7000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (se os valores de k resultasen semellantes, pero non idénticos, tomaríase o valor medio).

## 2.-Cuestións curtas:

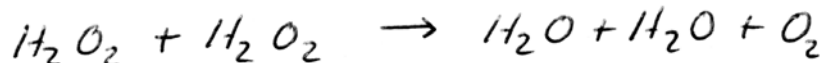
a) A descomposición natural do peróxido de hidróxeno:



segue a ecuación cinética:  $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$ . A reacción estudada, pode ter un mecanismo simple dunha sola etapa? Por que?

Non.

Se fose nunha soa etapa implicaría dúas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



e a orde da reacción sería: 2

$$v_{\text{etapa}} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

b) Razoa a veracidade da seguinte proposición: "O aumento de temperatura acelera as reaccións endotérmicas, pero frea as reaccións exotérmicas".

Non ten nada a ver. A velocidade das reaccións sempre aumenta ao aumentar a temperatura

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación de Arrhenius

c) É correcto afirmar que un inhibidor actúa aumentando a enerxía de activación do proceso? Se non é así, como actúa?

Si, e correcto, xa que se un catalizador diminúe a enerxía de activación, un inhibidor fará o contrario.

3.- Nun recipiente pechado de 1 L, e á temperatura de 400 °C, o amoníaco atópase dissociado un 40% en nitróxeno e hidróxeno, sendo a presión total do sistema 710 mmHg. Calcula  $K_p$  e  $K_c$ .

**Solución:**

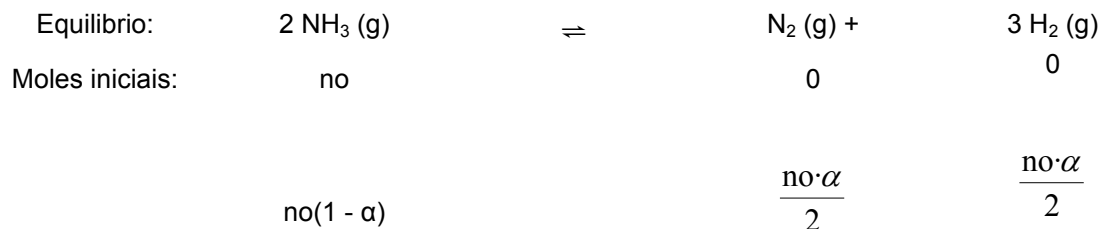
Posto que o enunciado nos dá a presión total no sistema, soma das presións parciais que exercen os tres gases que compoñen a mestura en equilibrio, unha maneira de resolver o problema é:

1. Utilizar a ecuación xeral dos gases perfectos,  $P V = n R T$ , para calcular o número total de moles no equilibrio,  $n$ .
2. Calcular o número de moles de cada especie no equilibrio.
3. Achar agora  $K_c$ , e calcular posteriormente  $K_p$

Aplicando a ecuación  $P V = n R T$  e substituíndo dados, fica:

$$0,71 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = n \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273 + 400) \text{ K} \text{ de onde: } n = 0,017 \text{ mol.}$$

Por outro lado, se está dissociado nun 40%,  $\alpha = 0,4$ ; e segundo a estequiometría da reacción, podemos escribir, sendo  $n_0$  o número inicial de moles:



Polo tanto, no equilibrio, o número total de moles,  $n$ , será:

$$n = n_0(1 - \alpha) + \frac{n_0 \cdot \alpha}{2} + \frac{n_0 \cdot 3\alpha}{2} = n_0(1 + \alpha)$$

Ao substituír  $\alpha = 0,4$  fica:  $n = n_0 (1 + 0,4) = 1,4 n_0$

Pero este produto é o número total de moles calculado coa ecuación dos gases, 0.017, polo tanto :

no = 0,017/1,4 = 0,0121 mol. Entón no equilibrio haberá (en 1 L de volume):

$$\begin{array}{ll} 0.6 \cdot 0.0121 = 7.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; & 7.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L de NH}_3 \\ 0.2 \cdot 0.0121 = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; & 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L de N}_2 \\ 0.6 \cdot 0.0121 = 7.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; & 7.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L de H}_2 \end{array}$$

Escribindo a expresión de Kc e substituíndo dados teremos:

$$k_c = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}; \quad k_c = \frac{2,42 \cdot 10^{-3} \cdot (7,26 \cdot 10^{-3})^3}{(7,26 \cdot 10^{-3})^2} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Agora, posto que  $K = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ , e como:  $\Delta n = (3 + 1) - 2 = 2$ , ao substituír dados, ficará:

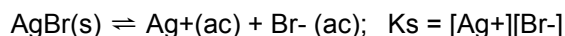
$$K_p = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,082 \cdot 673)^2 = 0.054$$

Outra forma de resolver o exercicio é achar primeiro  $k_p$  a partir das presións parciais de cada gas (previamente calculadas); e a partir dela, obter  $k_c$

4.-Calcula a solubilidade do AgBr a 25 °C, expresada en g/l, en: a) auga pura, e b) nunha disolución acuosa 0.1 M de NaBr, sabendo que  $K_s(\text{AgBr}, 25 \text{ °C}) = 7.7 \cdot 10^{-13}$ .

#### Solución:

a) O bromuro de prata, AgBr, está dissociado segundo o equilibrio:



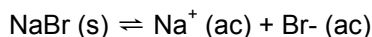
Se chamamos S ao número de mol/L de sal que se solubilizan, no equilibrio teremos S mol/L de Ag<sup>+</sup> e S mol/L de Br<sup>-</sup>. Polo tanto, será:  $K = S \cdot S = S^2$ , e  $S = \sqrt{k_s}$

Substituíndo dados, fícanos:  $S = \sqrt{7.7 \cdot 10^{-13}} = 8.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .

Como a súa masa molar é 187,8 g/mol, a solubilidade en gramos/L, S, valerá:

$$S = 8.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \times 187.8 \text{ g/mol} = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$$

b) En presenza de bromuro de sódio, NaBr, como é un sal totalmente dissociada nos seus ións segundo:



$[\text{Br}^-] = [\text{NaBr}]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ M}$ . Polo tanto, a adición do ión común Br<sup>-</sup> obriga a que o equilibrio de solubilización do AgBr se desprace cara a esquerda, diminuindo, polo tanto, a solubilidade, que chamaremos S'.

Agora, de ións Ag<sup>+</sup> teremos S' mol/L, e de Br<sup>-</sup>, S' + 0,1 M ~ 0,1 M, xa que podemos desprezar S' fronte a 0,1 M (será menor que  $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ )

Como debe cumprirse que:  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$ , teremos S' x 0,1 =  $7,7 \cdot 10^{-13}$ ; S' =  $7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ . Finalmente, ao multiplicar pola masa molar:

$S' = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \times 187,8 \text{ g/mol} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/L}$  Pódese observar que, efectivamente, diminuíu a solubilidade.