

Equilibrio químico en fase gas

◇ PROBLEMAS

● Con datos do equilibrio

1. Nun recipiente pechado e baleiro de 10 L de capacidade introdúcese 0,04 moles de monóxido carbono e igual cantidade de cloro gas. Cando a 525 °C alcázase o equilibrio, obsérvase que reaccionou o 37,5 % do cloro inicial, segundo a reacción: $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$. Calcula:
- O valor de K_p e de K_c .
 - A cantidade, en gramos, de monóxido de carbono existente cando se alcanza o equilibrio.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. (P.A.U. set. 16)
- Rta.: $K_c = 240$; $K_p = 3,66$; b) $m = 0,700 \text{ g CO}$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade de CO inicial

Cantidade de Cl_2 inicial

Cantidade de Cl_2 que reaccionou

Constante dos gases ideais

Masa molar do monóxido de carbono

Cifras significativas: 3

$$V = 10,0 \text{ dm}^3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$T = 525 \text{ °C} = 798 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}) = 0,0400 \text{ mol CO}$$

$$n_0(\text{Cl}_2) = 0,0400 \text{ mol Cl}_2$$

$$n_r(\text{Cl}_2) = 37,5 \% \cdot n_0 = 0,0150 \text{ mol Cl}_2$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CO}) = 28,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Constantes de equilibrio

$$K_c, K_p$$

Masa de CO no equilibrio

$$m_e$$

Ecuacións

Cantidade (número de moles)

$$n = m / M$$

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración da substancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

- a) A cantidade de Cl_2 que reacciona é o 37,5 % da cantidade inicial:

$$n_r(\text{Cl}_2) = 37,5 \% \cdot n_0(\text{Cl}_2) = 0,375 \cdot 0,0400 [\text{mol}] = 0,0150 \text{ mol Cl}_2$$

Pola estequiometría da reacción:

		CO	Cl_2	\rightleftharpoons	COCl_2	
Cantidade inicial	n_0	0,0400	0,0400		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	0,0150	0,0150	\rightarrow	0,0150	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	0,0250	0,0250		0,0150	mol

A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{\frac{0,015 \text{ mol COCl}_2}{10,0 \text{ dm}^3}}{\frac{0,025 \text{ mol Cl}_2}{10,0 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,025 \text{ mol CO}}{10,0 \text{ dm}^3}} = 240$$

A relación entre K_p e K_c para esta reacción é:

$$K_p = \frac{p_e(\text{COCl}_2)}{p_e(\text{Cl}_2) \cdot p_e(\text{CO})} = \frac{\frac{n_e(\text{COCl}_2) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} \cdot \frac{1}{R \cdot T} = \frac{K_c}{R \cdot T}$$

A constante K_p vale:

$$K_p = \frac{240}{0,082 \cdot 798} = 3,66$$

b) A masa de CO no equilibrio é:

$$m_e = 0,0250 \text{ mol CO} \cdot 28,0 \text{ g/mol} = 0,700 \text{ g CO}$$

2. Nun matraz dun litro de capacidade introdúcese 0,387 moles de nitróxeno e 0,642 moles de hidróxeno, quéntase a 800 K e establécese o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ atopándose que se formaron 0,061 moles de amoníaco. Calcula:

a) A composición de mestúraa gasosa en equilibrio.

b) K_c e K_p a dita temperatura.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. xuño 16)

Rta.: a) $n(\text{N}_2) = 0,356 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 0,550 \text{ mol}$; b) $K_c = 0,0623$; $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5}$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de N_2

Cantidade inicial de H_2

Cantidade de NH_3 no equilibrio

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$$V = 1,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 800 \text{ K}$$

$$n_0(\text{N}_2) = 0,387 \text{ mol N}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = 0,642 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{NH}_3) = 0,0610 \text{ mol NH}_3$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Incógnitas

Composición de mestura gasosa en equilibrio.

Constante de equilibrio K_c

Constante de equilibrio K_p

$$n_e(\text{N}_2), n_e(\text{H}_2)$$

$$K_c$$

$$K_p$$

Outros símbolos

Cantidade da substancia X que reaccionou

$$n_r(\text{X})$$

Ecuacións

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración da substancia X

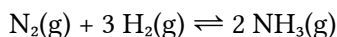
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

Constantes do equilibrio: $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

A ecuación química é:



Da estequiometría da reacción, os moles de I_2 e H_2 que reaccionaron son:

$$n_r(\text{N}_2) = 0,0610 [\text{mol NH}_3] \cdot 1 [\text{mol N}_2] / 2 [\text{mol NH}_3] = 0,0305 \text{ mol N}_2 \text{ que reaccionaron}$$

$$n_r(\text{H}_2) = 0,0610 [\text{mol NH}_3] \cdot 3 [\text{mol H}_2] / 2 [\text{mol NH}_3] = 0,0915 \text{ mol H}_2 \text{ que reaccionaron.}$$

No equilibrio quedaron:

$$n_e(\text{N}_2) = n_0(\text{N}_2) - n_r(\text{N}_2) = 0,387 - 0,031 = 0,356 \text{ mol N}_2 \text{ que quedaron no equilibrio}$$

$$n_e(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) - n_r(\text{H}_2) = 0,642 - 0,092 = 0,550 \text{ mol H}_2 \text{ que quedaron no equilibrio}$$

b)

		N_2	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	
Cantidade inicial	n_0	0,387	0,642		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	0,031	0,092	\rightarrow	0,0610	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	0,356	0,550		0,0610	mol
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_e$	0,356	0,550		0,0610	mol/dm ³

A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

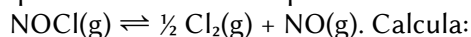
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} = \frac{0,061^2}{0,356 \cdot 0,550^3} = 0,062 \quad (\text{concentracións en mol/dm}^3)$$

Se consideramos comportamento ideal para os gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NH}_3)}{p_e(\text{N}_2) \cdot p_e^3(\text{H}_2)} = \frac{([\text{NH}_3]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{N}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot ([\text{H}_2]_e \cdot R \cdot T)^3} = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} \cdot \frac{1}{(R \cdot T)^2} = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2}$$

$$K_p = \frac{0,062 \cdot 3}{(0,082 \cdot 0800)^2} = 1,45 \cdot 10^{-5} \quad (\text{presións en atm})$$

3. Nun recipiente de 2,0 dm³ introdúcese 0,043 moles de NOCl(g) e 0,010 moles de Cl₂(g). Péchase, quéntase ata unha temperatura de 30 °C e déixase que alcance o equilibrio:



a) O valor de K_c sabendo que no equilibrio atópanse 0,031 moles de NOCl(g).

b) A presión total e as presións parciais de cada gas no equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. xuño 15)

Rta.: a) $K_c = 0,035$; b) $p = 74 \text{ kPa}$; $p(\text{NOCl}) = 39 \text{ kPa}$; $p(\text{Cl}_2) = 20 \text{ kPa}$; $p(\text{NO}) = 15 \text{ kPa}$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de NOCl

Cantidade inicial de Cl₂

Cantidade de NOCl no equilibrio

Constante dos gases ideais

Incógnitas

Constante do equilibrio K_c

Presión total no equilibrio

Presións parciais de cada gas no equilibrio

Cifras significativas: 3

$$V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 30 \text{ °C} = 303 \text{ K}$$

$$n_0(\text{NOCl}) = 0,0430 \text{ mol NOCl}$$

$$n_0(\text{Cl}_2) = 0,0100 \text{ mol Cl}_2$$

$$n_e(\text{NOCl}) = 0,0310 \text{ mol NOCl}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_c$$

$$p$$

$$p(\text{NOCl}), p(\text{Cl}_2), p(\text{NO})$$

Outros símbolos

Cantidade de gas que reaccionou

 n_r **Ecuacións**

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Lei de Dalton das presións parciais

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración da substancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Constante do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

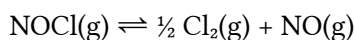
$$K_c = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

Solución:

a) Calcúlase a cantidade de NOCl que reaccionou:

$$n_r = n_e - n_o = 0,0310 - 0,0430 = -0,0120 \text{ mol NOCl}$$

e constrúese unha táboa para calcular as cantidades de produtos e reactivos no equilibrio a partir da estequiometría da reacción:



		NOCl	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2$	NO	
Cantidade inicial	n_o	0,0430		0,0100	0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	0,0120	\rightarrow	$0,0120 / 2 = 0,00600$	0,0120	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	0,0310		0,0160	0,0120	mol

Calcúlase a constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e^{1/2}}{[\text{NOCl}]_e} = \frac{\frac{0,012}{2} \cdot \sqrt{\frac{0,016}{2}}}{\frac{0,031}{2}} = 0,034 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

b) Calcúlanse as presións parciais de cada gas a partir das cantidades no equilibrio. Supoñendo comportamento ideal para os gases:

$$p(\text{NOCl}) = \frac{n(\text{NOCl}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,031 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 3,91 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 39,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,386 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,016 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,02 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 20,2 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,199 \text{ atm}$$

$$p(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,012 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,51 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 15,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,149 \text{ atm}$$

Calcúlase a presión total pola lei de Dalton:

$$p = p(\text{NOCl}) + p(\text{Cl}_2) + p(\text{NO}) = 39,1 \text{ [kPa]} + 20,2 \text{ [kPa]} + 15,1 \text{ [kPa]} = 74,4 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,734 \text{ atm}$$

4. Considera a seguinte reacción: $\text{Br}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Br(g)}$. Cando 1,05 moles de Br_2 colócanse nun matraz de $0,980 \text{ dm}^3$ a unha temperatura de 1873 K se disocia o 1,20 % de Br_2 . Calcula a constante de equilibrio K_c da reacción.

(P.A.U. xuño 14)

Rta.: a) $K_c = 6,25 \cdot 10^{-4}$.

Datos

Gas: volume
temperatura

Cantidad inicial de Br₂

Grao de disociación

Incógnitas

Constante do equilibrio K_c

Outros símbolos

Cantidad de Br₂ que se ha disociado

Ecuacións

Concentración da substancia X

Grao de disociación

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Cifras significativas: 3

$$V = 0,980 \text{ dm}^3$$

$$T = 1873 \text{ K}$$

$$n_0(\text{Br}_2) = 1,05 \text{ mol Br}_2$$

$$\alpha = 1,20 \% = 0,0120$$

$$K_c$$

$$n_d(\text{Br}_2)$$

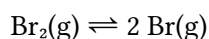
$$[X] = n(X) / V$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

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

Solución:

A ecuación de disociación química do bromo é:



Disociáronse:

$$n_d(\text{Br}_2) = \alpha \cdot n_0(\text{Br}_2) = 0,0120 \cdot 1,05 [\text{mol Br}_2] = 0,0126 \text{ mol Br}_2 \text{ disociados}$$

Pola estequiometría da reacción, as cantidades de bromo atómico formado e en equilibrio son:

		Br ₂	\rightleftharpoons	2 Br	
Cantidad inicial	n_0	1,05		0	mol
Cantidad que reacciona ou se forma	n_r	0,0126	\rightarrow	0,0252	mol
Cantidad no equilibrio	n_e	1,05 - 0,01 = 1,04		0,0252	mol
Concentración no equilibrio	$[X]_e$	1,04 / 0,980 = 1,06		0,0257	mol/dm ³

A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = \frac{(0,0257)^2}{1,06} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

5. Introdúcese PCl₅ nun recipiente pechado de 1 dm³ de capacidade e quéntase a 493 K ata descompoñerse termicamente segundo a reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total é de 1 atm (101,3 kPa) e o grao de disociación 0,32. Calcula:

a) As concentracións das especies presentes no equilibrio e as súas presións parciais

b) O valor de K_c e K_p.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. set. 13)

Rta.: a) $[\text{PCl}_5]_e = 0,0127 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 0,0060 \text{ mol/dm}^3$; b) $p(\text{PCl}_5) = 0,515 \text{ atm} = 52,2 \text{ kPa}$; $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,243 \text{ atm} = 24,6 \text{ kPa}$; b) $K_c = 2,82 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,114 [p \text{ en atm}]$.

Datos

Gas: volume
temperatura

Cifras significativas: 3

$$V = 1,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 493 \text{ K}$$

Datos

Presión total no equilibrio

Grao de disociación

Constante dos gases ideais

Incógnitas

Concentracións de cada especie no equilibrio

Presións parciais de cada especie no equilibrio

Constantes de equilibrio

Outros símbolos

Cantidade da substancia X no equilibrio

Ecuacións

Lei de Dalton das presións parciais

Concentración da substancia X

Ecuación de estado dos gases ideais

Grao de disociación

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 3**

$$p = 1,00 \text{ atm}$$

$$\alpha = 0,320$$

$$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$[\text{PCl}_5], [\text{PCl}_3], [\text{Cl}_2]$$

$$p(\text{PCl}_5), p(\text{PCl}_3), p(\text{Cl}_2)$$

$$K_c, K_p$$

$$n_e(X)$$

$$p_t = \sum p_i$$

$$[X] = n(X) / V$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

b) Supoñendo comportamento ideal para os gases:

$$n_{et} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K}} = 0,0247 \text{ mol de gases no equilibrio}$$

A ecuación de disociación é:



Como o grao de disociación é:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

a cantidade de PCl_5 disociada será αn_0 . Pola estequiometría da reacción:

		PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	Cl_2	
Cantidade inicial	n_0	n_0		0	0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	αn_0	\rightarrow	αn_0	αn_0	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	$n_0 - \alpha n_0$		αn_0	αn_0	mol

A cantidade de gas que hai no equilibrio é: $n_{et} = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$
 Comparando co resultado anterior,

$$0,0247 = (1 + 0,320) \cdot n_0$$

$$n_0 = 0,0247 / 1,320 = 0,0187 \text{ mol PCl}_5 \text{ inicial}$$

As cantidades no equilibrio serán:

$$n_e(\text{PCl}_5) = n_0 - \alpha n_0 = (1 - \alpha) n_0 = (1 - 0,320) \cdot 0,0187 = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 \text{ no equilibrio}$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{PCl}_3) = \alpha \cdot n_0 = 0,320 \cdot 0,0187 = 0,00600 \text{ mol}$$

E as concentracións serán:

$$[\text{PCl}_5]_e = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 / 1,0 \text{ dm}^3 = 0,0127 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 0,00600 \text{ mol} / 1,0 \text{ dm}^3 = 0,00600 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

E as presións parciais:

$$p(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_5] \cdot R \cdot T = 0,0127 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,515 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_5) = 0,515 \text{ atm} \cdot 101,3 \text{ kPa} / \text{atm} = 52,2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = \frac{n(\text{PCl}_3) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_3] \cdot R \cdot T = 0,006 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,243 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,243 \text{ atm} \cdot 101,3 \text{ kPa} / \text{atm} = 24,6 \text{ kPa}$$

a) A constante de equilibrio en función das concentracións é

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,006 \cdot 0,006}{0,0127} = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

A constante de equilibrio en función das presións é

$$K_p = \frac{p_e(\text{PCl}_3) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{PCl}_5)} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot R \cdot T [\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T}{[\text{PCl}_5]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 2,82 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 493 = 0,114 \text{ (presións en atm)}$$

6. Nun matraz de 5 dm³ introdúcese unha mestura de 0,92 moles de N₂ e 0,51 moles de O₂ e quéntase ata 2200 K, establecéndose o equilibrio: N₂(g) + O₂(g) ⇌ 2 NO(g). Tendo en conta que nestas condicións reacciona o 1,09 % do nitróxeno inicial:

a) Calcula a concentración molar de todos os gases no equilibrio a 2200 K.

b) Calcula o valor das constantes K_c e K_p a esa temperatura.

Dato: R = 0,082 atm·dm³·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.

(P.A.U. set. 12)

Rta.: a) [N₂] = 0,182 mol/dm³; [O₂] = 0,100 mol/dm³; [NO] = 0,0040 mol/dm³; b) K_c = K_p = 8,84·10⁻⁴.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de N₂

Cantidade inicial de O₂

Grao de reacción

Constante dos gases ideais

Incógnitas

Concentracións molares de todos os gases no equilibrio

Constantes de equilibrio

Outros símbolos

Cantidade de gas que reaccionou

Ecuacións

Ecuación de estado dos gases ideais

Grao de reacción

Concentración da substancia X

Cifras significativas: 3

$$V = 5,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 2200 \text{ K}$$

$$n_0(\text{N}_2) = 0,920 \text{ mol N}_2$$

$$n_0(\text{O}_2) = 0,510 \text{ mol O}_2$$

$$\alpha = 0,0109$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{N}_2), n(\text{O}_2), n(\text{NO})$$

$$K_c, K_p$$

$$n_r$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\alpha = n_r / n_0$$

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

EcuaciónsConstantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

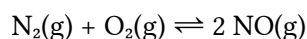
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

a) Reaccionaron:

$$n_r(N_2) = \alpha \cdot n_0(N_2) = 0,0109 \cdot 0,920 [\text{mol } N_2] = 0,0100 \text{ mol } N_2$$

A reacción axustada é:



Da estequiometría da reacción:

$$n_r(O_2) = n_r(N_2) = 0,0100 \text{ mol } O_2$$

$$n_r(NO) = 2 n_r(N_2) = 0,0200 \text{ mol } NO$$

		N_2	O_2	\rightleftharpoons	$2 NO$	
Cantidade inicial	n_0	0,920	0,510		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	0,0100	0,0100	\rightarrow	0,0200	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	0,910	0,500		0,0200	mol
Concentración no equilibrio	$[X]_e$	0,182	0,100		0,00400	mol/dm ³

b) A constante de equilibrio en función das concentracións

$$K_c = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = \frac{0,00400^2}{0,182 \cdot 0,100} = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

A constante de equilibrio en función das presións

$$K_p = \frac{p_e^2(NO)}{p_e(N_2) \cdot p_e(O_2)} = \frac{([NO]_e R \cdot T)^2}{[N_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [O_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = K_c = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (presións en atm)}$$

7. O CO_2 reacciona co H_2S a altas temperaturas segundo: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Introdúcense 4,4 g de CO_2 nun recipiente de 2,55 dm³ a 337 °C, e unha cantidade suficiente de H_2S para que, unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total sexa de 10 atm (1013,1 kPa). Se na mestura en equilibrio hai 0,01 moles de auga, calcula:

a) O número de moles de cada unha das especies no equilibrio.

b) O valor de K_c e K_p a esa temperatura.Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. xuño 12)

Rta.: a) $n_e(CO_2) = 0,090 \text{ mol}$; $n_e(H_2S) = 0,409 \text{ mol}$; $n_e(COS) = 0,0100 \text{ mol}$; b) $K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$.**Datos**Masa inicial de CO_2

Gas: volume

temperatura

presión

Cantidade de auga no equilibrio

Constante dos gases ideais

Masa molar do dióxido de carbono

Cifras significativas: 3

$$m_0(CO_2) = 4,40 \text{ g}$$

$$V = 2,55 \text{ dm}^3 = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 337 \text{ °C} = 610 \text{ K}$$

$$p_{t0} = 10,0 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_e(H_2O) = 0,0100 \text{ mol } H_2O$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(CO_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Cantidades de todas as especies no equilibrio

 $n_e(\text{CO}_2), n_e(\text{H}_2\text{S}), n_e(\text{COS})$

Constantes de equilibrio

 K_c, K_p **Ecuacións**

Cantidade (número de moles)

 $n = m / M$

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración da substancia X

 $[X] = n(X) / V$ Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

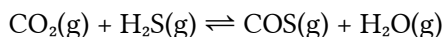
Solución:a) A cantidade inicial de CO_2 é:

$$n_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,100 \text{ mol CO}_2$$

Unha vez alcanzado o equilibrio, a cantidade total de gas (suposto comportamento ideal) é:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,509 \text{ mol total}$$

Da ecuación química dedúcese que a cantidade total de gas non varía co progreso da reacción.



Unha forma de comprobalo é supoñer que inicialmente hai n_1 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$ e n_2 moles de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. Chamando x á cantidade de $\text{CO}_2(\text{g})$ que reacciona ata que se alcanza o equilibrio, calcúlase a cantidade final de gas:

		CO_2	H_2S	\rightleftharpoons	COS	H_2O	
Cantidade inicial	n_0	n_1	n_2		0,00	0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	x	x	\rightarrow	x	x	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	$n_1 - x$	$n_2 - x$		x	x	mol

$$n_{te} = (n_1 - x) + (n_2 - x) + x + x = n_1 + n_2$$

Vese que é igual que a que había inicialmente.

Por tanto a cantidade de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ que había inicialmente era:

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,509 [\text{mol total}] - 0,100 [\text{mol CO}_2] = 0,409 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Representado nun cadro as cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		CO_2	H_2S	\rightleftharpoons	COS	H_2O	
Cantidade inicial	n_0	0,100	0,409		0,00	0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	x	x	\rightarrow	x	x	mol
Cantidade no equilibrio	n_e					0,0100	mol

Vese que se formaron 0,0100 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$x = 0,0100 \text{ mol}$$

As cantidades de todos os gases no equilibrio son:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,100 [\text{moles iniciais}] - 0,0100 [\text{moles que reaccionan}] = 0,090 \text{ moles de CO}_2 \text{ no equilibrio}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,409 [\text{moles iniciais}] - 0,0100 [\text{moles que reaccionan}] = 0,399 \text{ moles de H}_2\text{S no equilibrio}$$

$$n_e(\text{COS}) = 0,0100 \text{ [mol formados]} = 0,0100 \text{ mol COS no equilibrio}$$

b) A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{0,010 \text{ mol H}_2\text{O}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol COS}}{2,55 \text{ dm}^3}}{\frac{0,399 \text{ mol H}_2\text{S}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,090 \text{ mol CO}_2}{2,55 \text{ dm}^3}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Como un dos factores (0,090 mol CO₂) ten só dúas cifras significativas, a constante só pode ter dúas cifras significativas.

A relación entre K_p e K_c para esta reacción é

$$K_p = \frac{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{COS})}{p_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot p_e(\text{CO}_2)} = \frac{\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{COS}) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = K_c$$

Polo que

$$K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

8. Nun recipiente de 2 dm³ de capacidade dispónse unha certa cantidade de N₂O₄(g) e quéntase o sistema ata 298,15 K. A reacción que ten lugar é: N₂O₄(g) ⇌ 2 NO₂(g). Sabendo que se alcanza o equilibrio químico cando a presión total dentro do recipiente é 1,0 atm (101,3 kPa) e a presión parcial do N₂O₄ é 0,70 atm (70,9 kPa), calcula:

a) O valor de K_p a 298,15 K.

b) O número de moles de cada un dos gases no equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. set. 11)

Rta.: a) $K_p = 0,13$; b) $n_1 = 0,025 \text{ mol NO}_2$; $n_2 = 0,057 \text{ mol N}_2\text{O}_4$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Presión total no equilibrio

Presión parcial do N₂O₄ no equilibrio

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$$V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$p_t = 1,00 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,700 \text{ atm} = 70,9 \text{ kPa}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Incógnitas

Constante do equilibrio K_p

Cantidade de NO₂ e N₂O₄

$$K_p$$

$$n(\text{NO}_2), n(\text{N}_2\text{O}_4)$$

Ecuacións

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Lei de Dalton das presións parciais

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración da substancia X

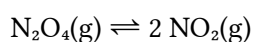
$$[X] = n(X) / V$$

Constantes do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

A ecuación química é:



A constante de equilibrio en función das presións (en atm) é:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

A lei de Dalton das presións parciais di que a presión total é a suma destas presións parciais.

$$p_t = \sum p_i$$

$$p(\text{NO}_2) = 1,00 \text{ [atm]} - 0,700 \text{ [atm]} = 0,30 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0,30^2}{0,700} = 0,13$$

b) Supoñendo comportamento ideal para os gases:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{p(\text{NO}_2) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,30 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,025 \text{ mol NO}_2$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,700 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,057 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

9. A 670 K, un recipiente de 2 dm³ contén unha mestura gasosa en equilibrio de 0,003 moles de hidróxeno, 0,003 moles de iodo e 0,024 moles de ioduro de hidróxeno, segundo a reacción:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Nestas condicións, calcula:

a) O valor de K_c e K_p .

b) A presión total no recipiente e as presións parciais dos gases na mestura.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa

(P.A.U. set. 10)

Rta.: a) $K_p = K_c = 64$; b) $p_t = 83,5 \text{ kPa}$; $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 8,4 \text{ kPa}$; $p(\text{HI}) = 66,8 \text{ kPa}$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade no equilibrio de I_2

Cantidade no equilibrio de H_2

Cantidade no equilibrio de HI

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$$V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 670 \text{ K}$$

$$n_e(\text{I}_2) = 0,00300 \text{ mol I}_2$$

$$n_e(\text{H}_2) = 0,00300 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{HI}) = 0,0240 \text{ mol HI}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Incógnitas

Constante do equilibrio K_c

$$K_c$$

Constante do equilibrio K_p

$$K_p$$

Presión total

$$p_t$$

Presións parciais do H_2 , I_2 e HI

$$p(\text{H}_2), p(\text{I}_2), p(\text{HI})$$

Ecuacións

Ecuación de estado dos gases ideais

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración da substancia X

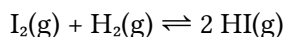
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

Constantes do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

A ecuación química é:



A constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{I}_2]_e [\text{H}_2]_e} = \frac{\left(\frac{0,024}{2,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00300}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,00300}{2,00}\right)} = 64,0 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

Se consideramos comportamento ideal para os gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{HI})}{p_e(\text{H}_2) \cdot p_e(\text{I}_2)} = \frac{([\text{HI}]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{H}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [\text{I}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e} \cdot \frac{(R \cdot T)^2}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 64,0 \text{ (presións en atm)}$$

b) A presión parcial de cada un dos gases, suposto comportamento ideal, é a que exercería se se atopase só no recipiente. A presión total será a suma destas presións parciais (Lei de Dalton)

$$p(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,024 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 6,68 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 66,8 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,659 \text{ atm}$$

$$p(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,00300 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 8,35 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 8,35 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,082 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 8,35 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ atm} / 101,3 \text{ kPa} = 0,0824 \text{ atm}$$

$$p_t = p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2) + p(\text{HI}) = 8,35 \text{ [kPa]} + 8,35 \text{ [kPa]} + 66,8 \text{ [kPa]} = 83,5 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ atm} / 101,3 \text{ kPa} = 0,824 \text{ atm}$$

10. Un recipiente pechado de 1 dm³, no que se fixo previamente o baleiro, contén 1,998 g de iodo (sólido). Seguidamente, quéntase ata alcanzar a temperatura de 1200 °C. A presión no interior do recipiente é de 1,33 atm. Nestas condicións, todo o iodo áchase en estado gasoso e parcialmente dissociado en átomos: $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$

a) Calcula o grao de disociación do iodo molecular.

b) Calcula as constantes de equilibrio K_c e K_p para a devandita reacción a 1200 °C.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. set. 09)

Rta.: a) $\alpha = 39,8 \%$ b) $K_c = 8,26 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,999$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Masa inicial de I_2

Presión total no equilibrio

Constante dos gases ideais

Masa molar I_2

Incógnitas

Grao de disociación

Constantes de equilibrio

Ecuacións

Presión dunha mestura de gases

Concentración da substancia X

Grao de disociación

Constante de concentracións do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

Cifras significativas: 4

$$V = 1,000 \text{ dm}^3$$

$$T = 1200 \text{ °C} = 1473 \text{ K}$$

$$m_0(\text{I}_2) = 1,998 \text{ g I}_2$$

$$p = 1,330 \text{ atm}$$

$$R = 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$\alpha$$

$$K_c, K_p$$

$$p_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$$

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

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

Ecuacións

Constante de presións do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

a) Inicialmente hai:

$$n_0(I_2) = 1,998 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} = 7,872 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2$$

Se se chama x á cantidade de iodo molecular que se disocia e representase nun cadro as cantidades (moles) de cada gas:

		I_2	\rightleftharpoons	$2 I$	
Cantidade inicial	n_0	$7,872 \cdot 10^{-3}$		0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	x	\rightarrow	$2 x$	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	$7,872 \cdot 10^{-3} - x$		$2 x$	mol

A cantidade total de gas no equilibrio será:

$$n_t = 7,872 \cdot 10^{-3} - x + 2 x = 7,872 \cdot 10^{-3} + x$$

Por outra banda, pódese calcular a cantidade de gas a partir da presión total

$$n_t = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,330 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ dm}^3}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1473 \text{ K}} = 0,01100 \text{ mol gas}$$

Despexando:

$$x = 0,01100 - 7,872 \cdot 10^{-3} = 3,130 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } I_2 \text{ que reaccionou}$$

As cantidades de cada especie no equilibrio son:

$$n_e(I) = 2 \cdot x = 6,260 \cdot 10^{-3} \text{ mol I no equilibrio}$$

$$n_e(I_2) = 7,872 \cdot 10^{-3} - x = 0,01100 - 3,130 \cdot 10^{-3} = 4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ no equilibrio}$$

O grao de disociación, por tanto, foi:

$$\alpha = \frac{n_r}{n_0} = \frac{3,130 \cdot 10^{-3}}{7,872 \cdot 10^{-3}} = 0,397 \approx 39,76 \%$$

b) A constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[I]_e^2}{[I_2]_e} = \frac{\left(\frac{6,280 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}}{1,00 \text{ dm}^3} \right)^2}{\left(\frac{4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2}{1,00 \text{ dm}^3} \right)} = 8,264 \cdot 10^{-3}$$

Para calcular a constante en función das presións, podemos empregar a relación:

$$K_p = \frac{p_c^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{([C] \cdot R \cdot T)^c ([D] \cdot R \cdot T)^d}{([A] \cdot R \cdot T)^a ([B] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-(a+b)} = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{(2-1)} = 8,264 \cdot 10^{-3} \cdot (0,08206 \cdot 1473) = 0,9989$$

11. Nun recipiente de 5 dm³ introdúcense 1,0 mol de SO₂ e 1,0 mol de O₂ e quéntase a 727 °C, producíndose a seguinte reacción: $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3(\text{g})$. Unha vez alcanzado o equilibrio, analízase a mestura atopando que hai 0,15 moles de SO₂. Calcula:

- a) Os gramos de SO_3 que se forman.
b) O valor da constante de equilibrio K_c .

(P.A.U. set. 08)

Rta.: a) $m(\text{SO}_3) = 68 \text{ g}$; b) $K_c = 280$.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de SO_2 Cantidade inicial de O_2 Cantidade de SO_2 no equilibrio

Masa molar do trióxido de xofre

IncógnitasMasa de SO_3 que se forma

Constante de equilibrio

Ecuacións

Cantidade (número de moles)

Concentración da substancia X

Constante do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ **Cifras significativas: 3**

$$V = 5,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 727 \text{ }^\circ\text{C} = 1000 \text{ K}$$

$$n_0(\text{SO}_2) = 1,00 \text{ mol SO}_2$$

$$n_0(\text{O}_2) = 1,00 \text{ mol O}_2$$

$$n_e(\text{SO}_2) = 0,150 \text{ mol SO}_2$$

$$M(\text{SO}_3) = 80,0 \text{ g/mol}$$

$$m_e(\text{SO}_3)$$

$$K_c$$

$$n = m / M$$

$$[X] = n(X) / V$$

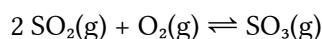
$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

Solución:

a) Se quedan 0,15 mol do 1,00 mol que había inicialmente, é que reaccionaron:

$$n_r(\text{SO}_2) = 1,00 - 0,15 = 0,85 \text{ mol SO}_2 \text{ que reaccionaron}$$

Da estequiometría da reacción:



reaccionaron $0,85 / 2 = 0,43 \text{ mol}$ de O_2 e formáronse $0,85 \text{ mol SO}_3$

Representamos nun cadro as cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		2 SO ₂	O ₂	⇌	2 SO ₃	
Cantidade inicial	n_0	1,00	1,00		0,00	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	0,85	0,43	→	0,85	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	0,15	0,57		0,85	mol

No equilibrio haberá:

$$n_e(\text{SO}_2) = 0,15 \text{ mol}; n_e(\text{O}_2) = 0,57 \text{ mol}; n_e(\text{SO}_3) = 0,85 \text{ mol}$$

e a masa de SO_3 será:

$$m_e(\text{SO}_3) = 0,85 \text{ mol} \cdot 80 \text{ g/mol} = 68 \text{ g SO}_3 \text{ no equilibrio}$$

b) A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{O}_2]_e \cdot [\text{SO}_2]_e^2} = \frac{\left(\frac{0,85 \text{ mol SO}_3}{5,0 \text{ dm}^3} \right)^2}{\frac{0,57 \text{ mol O}_2}{5,0 \text{ dm}^3} \left(\frac{0,15 \text{ mol SO}_2}{5,0 \text{ dm}^3} \right)^2} = 280$$

12. Nun recipiente de 10,0 dm³ introdúcese 0,61 moles de CO₂ e 0,39 moles de H₂ quentando ata 1250 °C. Unha vez alcanzado o equilibrio segundo a reacción: CO₂(g) + H₂(g) ⇌ CO(g) + H₂O(g) analízase a mestura de gases, atopándose 0,35 moles de CO₂.
- a) Calcula os moles dos demais gases no equilibrio.
b) Calcula o valor de K_c a esa temperatura.

(P.A.U. xuño 08)

Rta.: a) n_e(CO₂) = 0,35 mol; n_e(H₂) = 0,13 mol; n_e(CO) = n_e(H₂O) = 0,26 mol; b) K_c = 1,5.

Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de CO₂Cantidade inicial de H₂Cantidade de CO₂ no equilibrio**Incógnitas**

Cantidade (moles) de cada compoñente no equilibrio

Constante de equilibrio

Ecuacións

Concentración da substancia X

Constante do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2**V = 10,0 dm³

T = 1250 °C = 1523 K

n₀(CO₂) = 0,61 mol CO₂n₀(H₂) = 0,39 mol H₂n_e(CO₂) = 0,35 mol CO₂n_e(H₂), n_e(CO), n_e(H₂O)K_c $[X] = n(X) / V$

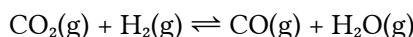
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

Solución:

- a) Se quedan 0,35 mol dos 0,61 mol que había inicialmente, é que reaccionaron:

$$n_r(\text{CO}_2) = 0,61 - 0,35 = 0,26 \text{ mol CO}_2 \text{ que reaccionaron}$$

Da estequiometría da reacción:

reaccionaron 0,26 mol de H₂ e formáronse os mesmos de CO e H₂O.

Representamos nun cadro as cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		CO ₂	H ₂	⇌	H ₂ O	CO	
Cantidade inicial	n ₀	0,61	0,39		0,0	0,0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n _r	0,26	0,26		0,26	0,26	mol
Cantidade no equilibrio	n _e	0,35	0,13		0,26	0,26	mol

No equilibrio haberá:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol; } n_e(\text{H}_2) = 0,13 \text{ mol; } n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ mol}$$

- b) A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{0,26 \text{ mol H}_2\text{O}}{10 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,26 \text{ mol CO}}{10 \text{ dm}^3}}{\frac{0,35 \text{ mol CO}_2}{10 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,13 \text{ mol CO}_2}{10 \text{ dm}^3}} = 1,5$$

13. Á temperatura de 35 °C dispoñemos, nun recipiente de 310 cm³ de capacidade, dunha mestura gasosa que contén 1,660 g de N₂O₄ en equilibrio con 0,385 g de NO₂.

- a) Calcula a K_c da reacción de disociación do tetraóxido de dinitróxeno á temperatura de 35 °C.

b) A 150 °C, o valor numérico de K_c é de 3,20. Cal debe ser o volume do recipiente para que estean en equilibrio 1 mol de tetraóxido e dous moles de dióxido de nitróxeno?

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol})$.

(P.A.U. xuño 07)

Rta.: a) $K_c = 0,0125$; b) $V = 1,25 \text{ dm}^3$.

Datos

Volume

Temperatura do apartado a)

Masa no equilibrio N_2O_4 a 35 °C

Masa no equilibrio NO_2 a 35 °C

Constante do equilibrio K_c' a 150 °C

Cantidade no equilibrio N_2O_4 a 150 °C

Cantidade no equilibrio NO_2 a 150 °C

Masa molar: dióxido de nitróxeno

tetraóxido de dinitróxeno

Cifras significativas: 3

$$V = 310 \text{ cm}^3 = 0,310 \text{ dm}^3$$

$$T = 35 \text{ °C} = 308 \text{ K}$$

$$m_e(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,660 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

$$m_e(\text{NO}_2) = 0,385 \text{ g NO}_2$$

$$K_c' = 3,20$$

$$n_e(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,00 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

$$n_e(\text{NO}_2) = 2,00 \text{ mol NO}_2$$

$$M(\text{NO}_2) = 46,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{N}_2\text{O}_4) = 92,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Constante do equilibrio K_c a 35 °C

Volume do recipiente

K_c

V

Ecuacións

Cantidade (número de moles)

$$n = m / M$$

Concentración da substancia X

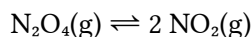
$$[X] = n(X) / V$$

Constante do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

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

Solución:

A ecuación química é:



A expresión da constante de equilibrio:

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

As concentracións das especies no equilibrio son:

$$[\text{NO}_2]_e = \frac{0,385 \text{ g NO}_2}{0,310 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_2}{46,0 \text{ g NO}_2} = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{1,660 \text{ g N}_2\text{O}_4}{0,310 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92,0 \text{ g N}_2\text{O}_4} = 0,058 \text{ mol/dm}^3$$

e o valor da constante de equilibrio a 35 °C é

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{(0,027)^2}{0,058} = 0,012$$

b) Ao variar a temperatura, varía a constante de equilibrio. Volvendo escribir a expresión da constante á temperatura de 150 °C

$$K'_c = 3,20 = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{\left(\frac{2,00}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,00}{V}\right)} = \frac{4,00}{V}$$

de onde:

$$V = 4,00 / 3,20 = 1,25 \text{ dm}^3$$

14. O COCl_2 gasoso disóciase a unha temperatura de 1000 K, segundo a seguinte reacción:
 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cando a presión de equilibrio é de 1 atm a porcentaxe de disociación de COCl_2 é do 49,2 %. Calcula:

a) O valor de K_p

b) A porcentaxe de disociación de COCl_2 cando a presión de equilibrio sexa 5 atm a 1000 K

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. xuño 05)

Rta.: a) $K_p = 0,32$; b) $\alpha' = 24,5 \%$.

Datos

Temperatura

Presión total no equilibrio inicial

Grao de disociación

Presión total no equilibrio final

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$$T = 1000 \text{ K}$$

$$p = 1,00 \text{ atm}$$

$$\alpha = 49,2 \% = 0,492$$

$$p_b = 5,00 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Incógnitas

Constante de equilibrio

$$K_p$$

Porcentaxe de disociación a 5 atm

$$\alpha_b$$

Outros símbolos

Cantidade da substancia X no equilibrio

$$n_e(\text{X})$$

Ecuacións

Fración molar dunha substancia i

$$x_i = n_i / \sum n_i = n_i / n_t$$

Lei de Dalton das presións parciais

$$p_i = x_i \cdot p_t$$

Grao de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

Constante do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Solución:

a) Chámase n_0 á cantidade inicial de COCl_2 . A cantidade de COCl_2 disociada será:

$$n_{\text{dis}}(\text{COCl}_2) = \alpha \cdot n_0$$

Pola estequiometría da reacción,

		COCl_2	\rightleftharpoons	CO	Cl_2	
Cantidade inicial	n_0	n_0		0	0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	αn_0	\rightarrow	αn_0	αn_0	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	$(1 - \alpha) n_0$		αn_0	αn_0	mol

A cantidade de gas que hai no equilibrio é:

$$n_{\text{et}} = (1 - \alpha) n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$$

As fraccións molares e as presións parciais de cada gas no equilibrio son:

		COCl_2	\rightleftharpoons	CO	Cl_2	
fracción molar	x_e	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	
presión	p_e	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$		$\frac{\alpha}{1+\alpha} p_t$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} p_t$	atm

A constante de equilibrio en función das presións é

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{COCl}_2)} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t} = \frac{\alpha \cdot \alpha}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \cdot p_t = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p_t$$

Substituíndo os valores

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p_t = \frac{0,492^2}{1-0,492^2} \cdot 1,00 = 0,319 \text{ (presións en atm)}$$

(Se a presión inicial só ten unha cifra significativa, $p = 1 \text{ atm}$, a constante valerá $K_p = 0,3$)

b) Cando a presión sexa de $p_b = 5,00 \text{ atm}$, a cantidade de gas na nova situación de equilibrio será menor (o equilibrio desprazouse cara á formación de COCl_2). A cantidade n'_{dis} de COCl_2 disociada nestas condicións será menor e o novo grao de disociación $\alpha_b = n'_{\text{dis}} / n_0$ tamén.

Da expresión obtida no apartado anterior e co mesmo valor para a constante de equilibrio, xa que a temperatura non cambia:

$$\begin{aligned} 0,319 &= \frac{\alpha_b^2}{1-\alpha_b^2} \cdot 5,00 \\ 0,0639 (1 - \alpha_b^2) &= \alpha_b^2 \\ \alpha_b &= \sqrt{\frac{0,0639}{1,0639}} = 0,245 = 24,5 \% \end{aligned}$$

que é inferior ao valor inicial, tal como esperábase.

● Coa constante como dato

1. Considera o seguinte proceso en equilibrio a 686°C : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. As concentracións en equilibrio das especies son:

$$[\text{CO}_2] = 0,086 \text{ mol/dm}^3; [\text{H}_2] = 0,045 \text{ mol/dm}^3; [\text{CO}] = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ e } [\text{H}_2\text{O}] = 0,040 \text{ mol/dm}^3.$$

a) Calcula K_c para a reacción a 686°C .

b) Se se engadise CO_2 para aumentar a súa concentración a $0,50 \text{ mol/dm}^3$, cales serían as concentracións de todos os gases unha vez restablecido o equilibrio?

(P.A.U. set. 14)

Rta.: a) $K_c = 0,517$; b) $[\text{CO}_2] = 0,47$; $[\text{H}_2] = 0,020$; $[\text{CO}] = 0,075$ e $[\text{H}_2\text{O}] = 0,065 \text{ mol/dm}^3$.

Datos

Temperatura

Concentración no equilibrio de H_2

Concentración no equilibrio de CO_2

Concentración no equilibrio de H_2O

Cifras significativas: 2

$T = 686^\circ\text{C} = 959 \text{ K}$

$[\text{H}_2]_e = 0,045 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2$

$[\text{CO}_2]_e = 0,086 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_2$

$[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,040 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

Datos

Concentración no equilibrio de

Concentración inicial de CO₂ no apartado b)**Incógnitas**

Constante de equilibrio

Concentracións no novo equilibrio

Ecuacións

Concentración da substancia X

Constantes do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2**CO [CO]_e = 0,050 mol/dm³ CO[CO₂]₀ = 0,50 mol/dm³ CO₂ K_c [H₂]_{eb}, [CO₂]_{eb}, [H₂O]_{eb}, [CO]_{eb} $[X] = n(X) / V$

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

Solución:a) A constante de equilibrio K_c vale

$$K_c = \frac{[H_2O]_e \cdot [CO]_e}{[H_2]_e \cdot [CO_2]_e} = \frac{0,040 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,050 \text{ mol/dm}^3}{0,045 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,086 \text{ mol/dm}^3} = 0,52 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

b) Chamando x ás concentracións en mol/dm³ de CO₂ que reaccionan desde que a concentración de CO₂ é 0,50 mol/dm³ ata alcanzar o equilibrio, pódese escribir:

		CO ₂	H ₂	\rightleftharpoons	CO	H ₂ O	
Concentración inicial	[X] ₀	0,50	0,045		0,050	0,040	mol/dm ³
Concentración que reacciona ou se forma	[X] _r	x	x	\rightarrow	x	x	mol/dm ³
Concentración no equilibrio	[X] _{eb}	$0,50 - x$	$0,045 - x$		$0,050 + x$	$0,040 + x$	mol/dm ³

A expresión da constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[H_2O]_{eb} \cdot [CO]_{eb}}{[CO_2]_{eb} \cdot [H_2]_{eb}} = \frac{(0,040 + x) \cdot (0,050 + x)}{(0,50 - x) \cdot (0,045 - x)} = 0,52$$

Resolvendo a ecuación de segundo grao dá dúas solucións. Unha delas (-0,79) non é válida, xa que supoñería a existencia de concentracións negativas no equilibrio. A outra solución é $x = 0,025 \text{ mol/dm}^3$.

As concentracións no equilibrio son:

$$[CO_2]_{eb} = 0,475 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2]_{eb} = 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

$$[CO]_{eb} = 0,075 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2O]_{eb} = 0,065 \text{ mol/dm}^3$$

2. A reacción $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ ten, a 448 °C, un valor da constante de equilibrio K_c igual a 50. A esa temperatura un recipiente pechado de 1 dm³ contén inicialmente 1,0 mol de I₂ e 1,0 mol de H₂.

a) Calcula os moles de HI(g) presentes no equilibrio.

b) Calcula a presión parcial de cada gas no equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. xuño 11)

Rta.: a) $n_e(HI) = 1,56 \text{ mol HI}$; b) $p(I_2) = p(H_2) = 1,3 \text{ MPa}$; $p(HI) = 9,3 \text{ MPa}$.**Datos**

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de iodo

Cifras significativas: 3 $V = 1,00 \text{ dm}^3$ $T = 448 \text{ °C} = 721 \text{ K}$ $n_0(I_2) = 1,00 \text{ mol I}_2$

Datos

Cantidade inicial de hidróxeno

Constante de equilibrio (en función das concentracións en mol·dm⁻³)

Constante dos gases ideais

Cifras significativas: 3

$$n_0(\text{H}_2) = 1,00 \text{ mol H}_2$$

$$K_c = 50,0$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Incógnitas

Cantidade de HI no equilibrio

$$n_e(\text{HI})$$

Presión parcial de cada gas no equilibrio

$$p(\text{I}_2), p(\text{H}_2), p(\text{HI})$$

Ecuacións

Lei de Dalton das presións parciais

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración da substancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Ecuación de estado dos gases ideais

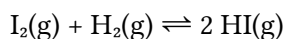
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Constante do equilibrio: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

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

Solución:

a) A ecuación química é:

Chámase x á cantidade de iodo que se transforma en ioduro de hidróxeno. Pola estequiometría da reacción,

		I_2	H_2	\rightleftharpoons	2HI	
Cantidade inicial	n_0	1,00	1,00		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	n_r	x	x		$2x$	mol
Cantidade no equilibrio	n_e	$1,00 - x$	$1,00 - x$		$2x$	mol

A ecuación da constante de equilibrio é:

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

A concentración en mol·dm⁻³ obtense dividindo a cantidade entre o volume (en dm³):

$$K_c = 50,0 = \frac{\left(\frac{n_e(\text{HI})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_e(\text{I}_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2)}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{1,00}\right)^2}{\left(\frac{1,00-x}{1,00}\right) \left(\frac{1,00-x}{1,00}\right)} = \frac{(2x)^2}{(1,00-x)^2}$$

$$\pm \sqrt{50,0} = \frac{2x}{1,00-x} = \pm 7,07$$

$$x = 0,780 \text{ mol}$$

As cantidades no equilibrio serán:

$$n_e(\text{HI}) = 2x = 1,56 \text{ mol HI}$$

$$n_e(\text{H}_2) = n_e(\text{I}_2) = 1,00 - x = 0,22 \text{ mol}$$

b) Supoñendo comportamento ideal para os gases, a presión parcial de cada un deles vén dada por:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

$$p(\text{HI}) = \frac{1,56 \text{ mol HI} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 9,34 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 9,34 \cdot 10^3 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 92,2 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = \frac{0,22 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 13 \text{ atm}$$

◇ CUESTIÓNS

1. Para o equilibrio: $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$; explica razoadamente:

- Cara a que lado se desprazará o equilibrio se se aumenta a temperatura?
- Como afectará á cantidade de produto obtido un aumento da concentración de osíxeno?

(P.A.U. set. 16)

Solución:

a) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Un aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico. Se $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

Para unha reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

A constante diminúe ao aumentar a temperatura.

Da expresión de K_c :

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

Para que diminúa o valor de K_c deberá aumentar a cantidade de SO_2 e O_2 e diminuír a cantidade de SO_3 . O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos SO_3 e máis SO_2 e O_2 .

c) Da expresión de K_c , se aumenta a cantidade (e concentración) de O_2 , para que K_c permaneza constante, deberá diminuír a cantidade de SO_2 e aumentar a cantidade de SO_3 .

O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis SO_3 e menos SO_2 .

2. Para a seguinte reacción en equilibrio: $2 \text{ BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{ BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$

- Escribe a expresión para as constantes de equilibrio K_c e K_p , así como a relación entre ambas.
- Razoa como afecta o equilibrio un aumento de presión a temperatura constante.

(P.A.U. set. 15)

Solución:

a) A concentración ou a presión de sólidos non aparecen na expresión da constante de equilibrio. As expresións das constantes de equilibrio son:

$$K_c = [\text{O}_2] \quad K_p = p(\text{O}_2)$$

Da ecuación dos gases ideais: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = [n / V] \cdot R \cdot T$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

b) A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, o volume ou a presión.

Se se aumenta a presión total, para que K_c permaneza constante, a concentración de O_2 debe manterse.

Se o aumento de presión prodúcese por unha diminución de volume,

$$[O_2] = n(O_2) / V$$

A $[O_2]$ mantense se diminúe a cantidade $n(O_2)$ de osíxeno.

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos O_2 .

3. a) Para o seguinte sistema en equilibrio: $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$ $\Delta H^\circ = +20,0 \text{ kJ}$, xustifica que cambio experimentalmente K_c se se elevase a temperatura da reacción.

(P.A.U. set. 14)

Solución:

a) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para esta reacción endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), se $T_2 > T_1$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} &\Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0 \\ \ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-}{+} \cdot \frac{(+)}{-} \cdot (-) > 0 \\ K_2 &> K_1 \end{aligned}$$

A constante de equilibrio aumenta ao aumentar a temperatura.

4. Considera o seguinte proceso en equilibrio: $N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2 NF_2(g)$ $\Delta H^\circ = 38,5 \text{ kJ}$. Razona que lle ocorre ao equilibrio se se diminúe a presión da mestura de reacción a temperatura constante.

(P.A.U. xuño 14)

Solución:

A constante de equilibrio en función das presións pode escribirse así:

$$K_p = \frac{p_e^2(NF_2)}{p_e(N_2F_4)} = \frac{(x_e(NF_2) \cdot p_t)^2}{x_e(N_2F_4) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(NF_2)}{x_e(N_2F_4)} p_t$$

onde $x(\text{gas})$ é a fracción molar de cada gas e p_t é a presión total no interior do recipiente.

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, o volume ou a presión.

Se se diminúe a presión total, para que K_p permaneza constante, ou ben deberá aumentar a fracción molar do NF_2 que aparece no numerador, ou ben diminuír a fracción molar de N_2F_4 no denominador. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis NF_2 e menos N_2F_4 .

5. Explica razoadamente o efecto sobre o equilibrio: $2 C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ/mol}$

- Se se engade CO .
- Se se engade C .

- c) Se se eleva a temperatura.
- d) Se aumenta a presión.

(P.A.U. set. 13)

Solución:

a, b e d) A constante de equilibrio en función das concentracións pode escribirse así:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n(\text{CO})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n(\text{O}_2)}{V}\right)} = \frac{n^2(\text{CO})}{n(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{V}$$

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, ou aumente a presión.

a) Se se engade monóxido de carbono sen variar o volume, deberá aumentar a cantidade de osíxeno no denominador para que o valor da constante non varie. O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis O_2 e menos CO .

b) A concentración ou a presión de sólidos non aparecen na expresión da constante de equilibrio. Calquera variación non afectará ao resto de cantidades no equilibrio.

d) A constante de equilibrio en función das presións pode escribirse así:

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{O}_2)} = \frac{(x(\text{CO}) \cdot p_t)^2}{x(\text{O}_2) \cdot p_t} = \frac{x^2(\text{CO})}{x(\text{O}_2)} p_t$$

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, ou aumente a presión.

Se aumenta a presión, para que K_p permaneza constante, ou ben deberá aumentar o denominador $x(\text{O}_2)$, ou diminuír a cantidade de monóxido de carbono no numerador $x(\text{CO})$. O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis O_2 e menos CO .

c) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Un aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico. Se $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

Para unha reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

A constante diminúe ao aumentar a temperatura.

Se o volume non varía, da expresión da constante do apartado a), dedúcese que para que diminúa a constante debe diminuír o numerador $n(\text{CO})$, e/ou aumentar o denominador $n(\text{O}_2)$

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis O_2 e menos CO .

6. Para a seguinte reacción: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$:

- a) Escribe a expresión para a constante de equilibrio K_p en función das presións parciais.
- b) Razoa como afecta ao equilibrio un aumento de temperatura.

(P.A.U. xuño 13)

Solución:

a) A constante de equilibrio en función das presións parciais é:

$$K_p = p(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

xa que os sólidos non exercen presión.

b) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Un aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico. Se $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

Para unha reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

A constante diminúe ao aumentar a temperatura, e o equilibrio desprázase cara á esquerda. A unha temperatura maior alcánzase un novo estado de equilibrio con menor cantidade de CO_2 e H_2O en fase gas.

7. Considerando a reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, razoa se as afirmacións son verdadeiras ou falsas.

- a) Un aumento da presión conduce a unha maior produción de SO_3 .
- b) Unha vez alcanzado o equilibrio, deixan de reaccionar as moléculas de SO_2 e O_2 entre si.
- c) O valor de K_p é superior ao de K_c á mesma temperatura.

d) A expresión da constante de equilibrio K_p é: $K_p = \frac{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{SO}_3)}$.

(P.A.U. set. 11)

Solución:

a) Verdadeiro. A constante de equilibrio en función das presións pode escribirse así:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{SO}_3)}{p_e^2(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{(x_e(\text{SO}_3) \cdot p_t)^2}{(x_e(\text{SO}_2) \cdot p_t)^2 \cdot x_e(\text{O}_2) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(\text{SO}_3)}{x_e^2(\text{SO}_2) \cdot x_e(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{p_t}$$

Nesta ecuación $x(\text{gas})$ é a fracción molar de cada gas e p_t é a presión total no interior do recipiente.

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, o volume ou a presión.

Se se aumenta a presión total, para que K_p permaneza constante, ou ben deberá aumentar a fracción molar do SO_3 que aparece no numerador, ou ben diminuír a fracción molar de SO_2 e de O_2 no denominador. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis SO_3 e menos SO_2 e O_2 .

b) Falso. Nunha reacción reversible prodúcense os dous procesos indicados ao ler a ecuación química de esquerda a dereita e de dereita a esquerda. Neste caso a síntese e descomposición do trióxido de xofre. O equilibrio químico é un equilibrio dinámico. As moléculas individuais seguen chocando e reaccionando, pero as cantidades dos reactivos e produtos permanecen constantes porque a cantidade de moléculas de SO_3 que se produce nun instante é igual á de moléculas de SO_3 que se desintegra no mesmo tempo.

c) Falso. A relación entre K_p e K_c é:

$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{(n(\text{SO}_3) \cdot R \cdot T)^2}{(n(\text{SO}_2) \cdot R \cdot T)^2 \cdot n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T} = \frac{n^2(\text{SO}_3)}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \frac{1}{R \cdot T} = \frac{K_c}{R \cdot T}$$

Se o denominador é maior que 1, $K_p < K_c$.

Para temperaturas absolutas superiores a:

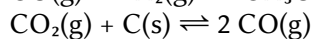
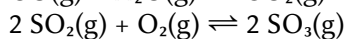
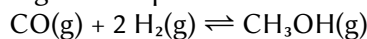
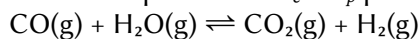
$$T = \frac{1}{0,082} = 12 \text{ K}$$

o valor de K_p será inferior ao de K_c .

(Ata 1982 a presión estándar era 1 atm e os valores das presións debían expresarse en atmosferas e a constante nas unidades apropiadas é $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Desde ese ano a presión estándar é de 1 bar = $1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,987 \text{ atm}$ pero o valor da temperatura que se calcula é practicamente o mesmo)

d) Falso. A expresión correcta xa está escrita nos apartados a e c.

8. a) Escribe a expresión de K_c e K_p para cada un dos seguintes equilibrios:



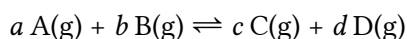
b) Indica, de maneira razoada, en que casos K_c coincide con K_p .

(P.A.U. xuño 11)

Solución:

Equilibrio	K_c	K_p	$\Delta n(\text{gas})$
$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e [\text{H}_2]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2\text{O}]_e}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{H}_2\text{O})}$	$1 + 1 - 1 - 1 = 0$
$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2]_e^2}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CH}_3\text{OH})}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e^2(\text{H}_2)}$	$1 - 1 - 2 = -2$
$2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3\text{(g)}$	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{SO}_3)}{p_e^2(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)}$	$2 - 2 - 1 = -1$
$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CO}]_e^2}{[\text{CO}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{CO})}{p_e(\text{CO}_2)}$	$2 - 1 = 1$

b) Nunha reacción xeral como:



a constante de equilibrio K_p pódese expresar:

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

Supoñendo comportamento ideal para os gases, a presión parcial dun gas «i» pódese substituír por quedando:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V} = [i] \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})} = \frac{([C]_e \cdot R \cdot T)^c ([D]_e \cdot R \cdot T)^d}{([A]_e \cdot R \cdot T)^a ([B]_e \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-(a+b)} = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Naqueles casos que $\Delta n(\text{gas})$ fose nulo, $K_p = K_c$. Só se cumpriría no primeiro caso deste exercicio.

9. Considera o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Razona que lle ocorre ao equilibrio se:
- Se engade hidróxeno.
 - Se aumenta a temperatura.
 - Se aumenta a presión diminuíndo o volume.
 - Se extrae nitróxeno.

(P.A.U. set. 10)

Solución:

a, c e d) A constante de equilibrio en función das concentracións pode escribirse así:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} = \frac{\frac{n_e^2(\text{NH}_3)}{V^2}}{\frac{n_e(\text{N}_2)}{V} \cdot \frac{n_e^3(\text{H}_2)}{V^3}} = \frac{n_e^2(\text{NH}_3)}{n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)} V^2$$

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía aínda que cambien as cantidades de reactivos ou produtos, ou diminúa o volume.

- a) Se se engade hidróxeno, para que K_c permaneza constante, ou ben deberá aumentar o numerador $n_e(\text{NH}_3)$, ou diminuír a cantidade de nitróxeno no denominador $n_e(\text{N}_2)$. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis NH_3 e menos N_2 .
- c) Se o volume V diminúe, para que K_c permaneza constante, ou ben deberá diminuír o numerador $n_e(\text{NH}_3)$, ou ben aumentar o denominador $[n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)]$. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis NH_3 e menos N_2 e H_2 .
- d) Se se extrae nitróxeno, para que K_c permaneza constante, ou ben deberá diminuír o numerador $n_e(\text{NH}_3)$, ou ben aumentar a cantidade de hidróxeno no denominador $n_e(\text{H}_2)$. O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis N_2 e H_2 e menos NH_3 .

b) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para unha reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), se $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

A constante diminúe ao aumentar a temperatura.

Se o volume non varía, da expresión da constante do apartado a), dedúcese que para que diminúa a constante debe diminuír o numerador $n_e(\text{NH}_3)$, e/ou aumentar o denominador $[n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)]$.

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis N_2 e H_2 e menos NH_3 .

10. Se consideramos a disociación do PCl_5 dada pola ecuación: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$
Indica razoadamente que lle ocorre ao equilibrio:
- Ao aumentar a presión sobre o sistema sen variar a temperatura.
 - Ao diminuír a temperatura.
 - Ao engadir cloro.

(P.A.U. xuño 09)

Solución:

a) A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía ao aumentar a presión.

$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2) \cdot p(\text{PCl}_3)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{x(\text{Cl}_2) p_t \cdot x(\text{PCl}_3) p_t}{x(\text{PCl}_5) p_t} = \frac{x(\text{Cl}_2) \cdot x(\text{PCl}_3)}{x(\text{PCl}_5)} \cdot p_t$$

Para que K_p permaneza constante ao aumentar a presión total p_t , o numerador $n(\text{Cl}_2) \cdot n(\text{PCl}_3)$ debe diminuír e o denominador $n(\text{PCl}_5)$ debe aumentar.

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis PCl_5 e menos PCl_3 e Cl_2 .

b) A constante de equilibrio varía coa temperatura segundo a ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Unha diminución de temperatura favorece o sentido exotérmico. Se $T_2 < T_1$:

$$\frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Para unha reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (+) > 0$$

$$K_2 > K_1$$

A constante aumenta ao diminuír a temperatura.

Da expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n(\text{Cl}_2)}{V} \cdot \frac{n(\text{PCl}_3)}{V}}{\frac{n(\text{PCl}_5)}{V}} = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot n(\text{PCl}_3)}{n(\text{PCl}_5)} \cdot \frac{1}{V}$$

Se o volume permanece constante, para que aumente o valor de K_c deberá aumentar a cantidade de Cl_2 ou PCl_3 e diminuír a cantidade de PCl_5 .

O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos PCl_5 e máis PCl_3 e Cl_2 .

c) Da expresión de K_c

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{PCl}_3]_e}{[\text{PCl}_5]_e}$$

Se aumenta a cantidade (e concentración) de Cl_2 , para que K_c permaneza constante, deberá diminuír a cantidade de PCl_3 e aumentar a cantidade de PCl_5 .

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis PCl_5 e menos PCl_3 .

11. Dado o seguinte equilibrio $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$, indica se a concentración de sulfuro de hidróxeno aumentará, diminuír ou non se modificará se:

- Se engade $\text{H}_2(\text{g})$
- Diminúe o volume do recipiente.

(P.A.U. set. 07)

Rta.: a) Aumenta, para manter o mesmo valor da constante: $K_c = [\text{H}_2] / [\text{H}_2\text{S}] = n(\text{H}_2) / n(\text{H}_2\text{S})$
 b) Aumenta a concentración. Non varía a cantidade $n(\text{H}_2\text{S})$ de gas pero diminúe o volume.

12. Para o sistema gasoso en equilibrio $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$, como afectaría a adición de $\text{NO}(\text{g})$ ao sistema en equilibrio? Razoa a resposta.

(P.A.U. xuño 06)

Solución:

A constante de equilibrio só depende da temperatura. Non varía ao engadir NO ao sistema.

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{NO}_2]_e}{[\text{N}_2\text{O}_3]_e}$$

Se a concentración de monóxido de nitróxeno aumenta, para que K_c permaneza constante, ou ben o numerador $[\text{NO}_2]$ diminúe, ou ben o denominador $[\text{N}_2\text{O}_3]$ aumenta.

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis N_2O_3 e menos NO_2 .

Historicamente, o principio de Le Chatelier di que ao variar algún factor o equilibrio desprázase no sentido de contrarrestar esa variación.

13. Escribe a expresión da constante de equilibrio (axustando antes as reaccións) para os seguintes casos:

- $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

(P.A.U. set. 04)

Rta.: a) $3/4 \text{ Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 1/4 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$K_{ca} = \frac{[\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e}$$

b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(\text{g})$

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

c) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$

$$K_{cc} = \frac{[\text{CO}_2]_e}{[\text{O}_2]_e}$$

d) $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$$K_{cd} = \frac{1}{[\text{H}_2]_e}$$

14. Nunha reacción $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$, en fase gasosa, a constante K_p vale 4,3 á temperatura de 250 °C e ten un valor de 1,8 a 275 °C.

- Enuncia o principio de Le Chatelier.
- Razoa se a devandita reacción é exotérmica ou endotérmica.
- En que sentido desprazarase o equilibrio ao aumentar a temperatura.

(P.A.U. xuño 04)

Rta.: b) Endotérmica; c) Maior descomposición

ACLARACIÓNS

Os datos dos enunciados dos problemas non adoitan ter un número adecuado de cifras significativas.

Por iso supuxen que os datos teñen un número de cifras significativas razoables, case sempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en certos casos, con ampla marxe de incerteza. Así que cando tomo un dato como $V = 1 \text{ dm}^3$ e reescribo como:

Cifras significativas: 3

$V = 1,00 \text{ dm}^3$

o que quero indicar é que supoño que o dato orixinal ten tres cifras significativas (non que as teña en realidade) para poder realizar os cálculos cunha marxe de incerteza máis pequena que a que tería se o tomase tal como o dan. (1 dm^3 ten unha soa cifra significativa, e unha incerteza relativa do 100 %! Como as incertezas acumúlanse ao longo do cálculo, a incerteza final sería inadmisibile. Entón, para que realizar os cálculos?

Abondaría cunha estimación).

Cuestións e problemas das [Probas de avaliación de Bacharelato para o acceso á Universidade](#) (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

[Respostas](#) e composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Algúns cálculos fixéronse cunha [folla de cálculo](#) de [LibreOffice](#) do mesmo autor.

Algunhas ecuacións e as fórmulas orgánicas construíronse coa extensión [CLC09](#) de Charles Lalanne-Cassou.

A tradución ao/desde o galego realizouse coa axuda de [traducindote](#), de Óscar Hermida López.

Procurouse seguir as [recomendacións](#) do Centro Español de Metrología (CEM).

Consultouse ao Copilot de Microsoft Edge e tivéronse en conta algunhas das súas respostas nas cuestións.

Sumario

EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

<u>PROBLEMAS</u>	1
<u>Con datos do equilibrio</u>	1
<u>Coa constante como dato</u>	18
<u>CUESTIÓN</u>	21

Índice de probas P.A.U.

2004.....	
1. (xuño).....	28
2. (set.).....	28
2005.....	
1. (xuño).....	17
2006.....	
1. (xuño).....	28
2007.....	
1. (xuño).....	16
2. (set.).....	27
2008.....	
1. (xuño).....	15
2. (set.).....	14
2009.....	
1. (xuño).....	27
2. (set.).....	12
2010.....	
2. (set.).....	11, 26
2011.....	
1. (xuño).....	19, 25
2. (set.).....	10, 24
2012.....	
1. (xuño).....	8
2. (set.).....	7
2013.....	
1. (xuño).....	24
2. (set.).....	5, 23
2014.....	
1. (xuño).....	4, 22
2. (set.).....	18, 22
2015.....	
1. (xuño).....	3
2. (set.).....	21
2016.....	
1. (xuño).....	2
2. (set.).....	1, 21