

## 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:  $\text{CO(g)} + \text{Cl(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$ . 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  $\text{Cl}_2$  inicial

Cantidade de  $\text{Cl}_2$  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  $\text{Cl}_2$  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	$\text{Cl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{COCl}_2$	
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:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{\frac{0,0150 \text{ mol COCl}_2}{10,0 \text{ dm}^3}}{\frac{0,0250 \text{ mol Cl}_2}{10,0 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,0250 \text{ mol CO}}{10,0 \text{ dm}^3}} = 240$$

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  $\text{N}_2$

Cantidade inicial de  $\text{H}_2$

Cantidade de  $\text{NH}_3$  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

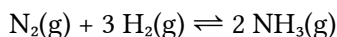
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

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  $\text{I}_2$  e  $\text{H}_2$  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)

		$\text{N}_2$	$3 \text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NH}_3$	
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 <sup>3</sup>

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

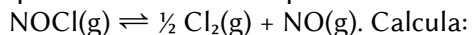
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} = \frac{0,0610^2}{0,356 \cdot 0,550^3} = 0,0623 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

Se consideramos comportamento ideal para os gases, podemos escribir:

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

$$K_p = \frac{0,0623}{(0,0820 \cdot 800)^2} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ (presións en atm)}$$

3. Nun recipiente de 2,0 dm<sup>3</sup> introdúcese 0,043 moles de NOCl(g) e 0,010 moles de Cl<sub>2</sub>(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 Cl<sub>2</sub>

Cantidade de NOCl no equilibrio

Constante dos gases ideais

**Incógnitas**

Constante do equilibrio  $K_c$

**Cifras significativas: 3**

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

$$T = 30 \text{ °C} = 303 \text{ K}$$

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

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

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

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

$$K_c$$

**Incógnitas**

Presión total no equilibrio

 $p$ 

Presións parciais de cada gas no equilibrio

 $p(\text{NOCl}), p(\text{Cl}_2), p(\text{NO})$ **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:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ 

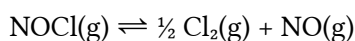
$$K_c = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

**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:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e^{1/2}}{[\text{NOCl}]_e} = \frac{\frac{0,0120}{2} \cdot \sqrt{\frac{0,0160}{2}}}{\frac{0,0310}{2}} = 0,0346 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

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

$$p(\text{NOCl}) = \frac{n(\text{NOCl}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0310 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 3,91 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 39,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,386 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0160 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,02 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 20,2 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,199 \text{ atm}$$

$$p(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0120 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,51 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 15,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,149 \text{ atm}$$

Calcúlase la presión total pola lei de Dalton:

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

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

Cantidade inicial de  $\text{Br}_2$ 

Grao de disociación

**Incógnitas**Constante do equilibrio  $K_c$ **Outros símbolos**Cantidade de  $\text{Br}_2$  que se ha disociado**Ecuacións**

Concentración da substancia X

Grao de disociación

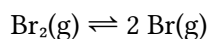
Constantes do equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ **Cifras significativas: 3** $V = 0,980 \text{ dm}^3$  $T = 1873 \text{ K}$  $n_0(\text{Br}_2) = 1,05 \text{ mol Br}_2$  $\alpha = 1,20 \% = 0,0120$  $K_c$  $n_d(\text{Br}_2)$  $[X] = n(X) / V$ 

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

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

**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:

		$\text{Br}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ Br}$	
Cantidade inicial	$n_0$	1,05		0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_r$	0,0126	$\rightarrow$	0,0252	mol
Cantidade 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	$\text{mol/dm}^3$

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  $\text{PCl}_5$  nun recipiente pechado de  $1 \text{ dm}^3$  de capacidade e quéntase a  $493 \text{ K}$  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  $1 \text{ atm}$  ( $101,3 \text{ kPa}$ ) 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)  $K_c = 2,82 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_p = 0,114$  [ $p$  en atm].

**Datos**

Gas: volume

temperatura

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**

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

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

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

$$\alpha = 0,320$$

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

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

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

$$K_c, K_p$$

$$n_e(X)$$

$$p_t = \sum p_i$$

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

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

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

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

**Solución:**

b) Supoñendo comportamento ideal para os gases:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K}} = 0,0247 \text{ mol de gases no equilibrio}$$

A ecuación de disociación é:



Como o grao de disociación é:

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

a cantidade de  $\text{PCl}_5$  disociada será  $\alpha n_0$ . Pola estequiometría da reacción:

		$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$	
Cantidade inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_r$	$\alpha n_0$	$\rightarrow$	$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol
Cantidade no equilibrio	$n_e$	$n_0 - \alpha n_0$		$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol

A cantidade de gas que hai no equilibrio é:  $n_{e,t} = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$ 

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 dm<sup>3</sup> introdúcese unha mestura de 0,92 moles de N<sub>2</sub> e 0,51 moles de O<sub>2</sub> e quéntase ata 2200 K, establecéndose o equilibrio: N<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(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<sub>c</sub> e K<sub>p</sub> a esa temperatura.

Dato: R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

(P.A.U. set. 12)

**Rta.:** a) [N<sub>2</sub>] = 0,182 mol/dm<sup>3</sup>; [O<sub>2</sub>] = 0,100 mol/dm<sup>3</sup>; [NO] = 0,0040 mol/dm<sup>3</sup>; b) K<sub>c</sub> = K<sub>p</sub> = 8,84·10<sup>-4</sup>.

### Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidad inicial de N<sub>2</sub>

Cantidad inicial de O<sub>2</sub>

Grao de reacción

Constante dos gases ideais

### Incógnitas

Concentracións molares de todos os gases no equilibrio

Constantes de equilibrio

### Outros símbolos

Cantidad de gas que reaccionou

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

$$\alpha = 0,0109$$

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

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

$$K_c, K_p$$

$$n_r$$

**Ecuacións**

Ecuación de estado dos gases ideais

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

Grao de reacción

$$\alpha = n_r / n_0$$

Concentración da substancia X

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

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

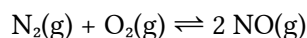
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

**Solución:**

a) 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 <sup>3</sup>

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 dm<sup>3</sup> 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

**Cifras significativas: 3**

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

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

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



**Datos**

presión

Cantidade de auga no equilibrio

Constante dos gases ideais

Masa molar do dióxido de carbono

**Incógnitas**

Cantidades de todas as especies no equilibrio

Constantes de equilibrio

**Ecuacións**

Cantidade (número de moles)

Ecuación de estado dos gases ideais

Concentración da substancia X

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

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

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol H}_2\text{O}$$

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

$$M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

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

$$K_c, K_p$$

$$n = m / M$$

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

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

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

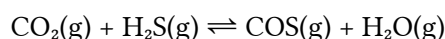
**Solución:**a) A cantidade inicial de  $\text{CO}_2$  é:

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

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

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

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:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
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:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
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 CO<sub>2</sub>) 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 dm<sup>3</sup> de capacidade dispónse unha certa cantidade de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) e quéntase o sistema ata 298,15 K. A reacción que ten lugar é: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2 NO<sub>2</sub>(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 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no equilibrio

Constante dos gases ideais

### Incógnitas

Constante do equilibrio  $K_p$

Cantidade de NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### Ecuacións

Ecuación de estado dos gases ideais

Lei de Dalton das presións parciais

Concentración da substancia X

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

$$K_p$$

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

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

$$p_t = \sum p_i$$

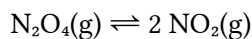
$$[X] = n(X) / V$$

**Ecuacións**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 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 dm<sup>3</sup> 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  $\text{I}_2$

Cantidade no equilibrio de  $\text{H}_2$

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  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  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

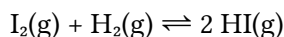
$$[X] = n(X) / V$$

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 ecuación química é:



A constante de equilibrio en función das concentracións é:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{I}_2]_e [\text{H}_2]_e} = \frac{\left(\frac{0,0240}{2,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00300}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,00300}{2,00}\right)} = 64,0 \quad (\text{concentracións en mol/dm}^3)$$

Se consideramos comportamento ideal para os gases, podemos escribir:

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

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)

$$p(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,0240 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 6,68 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 66,8 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,659 \text{ atm}$$

$$p(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,00300 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 8,35 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 8,35 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,0824 \text{ atm}$$

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

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

10. Un recipiente pechado de  $1 \text{ dm}^3$ , no que se fixo previamente o baleiro, contén 1,998 g de iodo (sólido). Seguidamente, quéntase ata alcanzar a temperatura de  $1200^\circ \text{C}$ . 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  $1200^\circ \text{C}$ .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  $\text{I}_2$ 

Presión total no equilibrio

Constante dos gases ideais

Masa molar  $\text{I}_2$ **Cifras significativas: 4**

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

$$T = 1200^\circ \text{C} = 1473 \text{ K}$$

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

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

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

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

**Incógnitas**

Grao de disociación

 $\alpha$ 

Constantes de equilibrio

 $K_c, K_p$ **Ecuacións**

Presión dunha mestura de gases

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

Concentración da substancia X

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

Grao de disociación

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

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

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

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 represéntase 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

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

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:

$$\alpha = \frac{n_r}{n_0} = \frac{3,130 \cdot 10^{-3}}{7,872 \cdot 10^{-3}} = 0,3976 = 39,76 \%$$

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 dm<sup>3</sup> introdúcese 1,0 mol de SO<sub>2</sub> e 1,0 mol de O<sub>2</sub> e quéntase a 727 °C, producíndose a seguinte reacción: 2 SO<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 SO<sub>3</sub>(g). Unha vez alcanzado o equilibrio, analízase a mestura atopando que hai 0,15 moles de SO<sub>2</sub>. Calcula:

- a) Os gramos de SO<sub>3</sub> que se forman.  
b) O valor da constante de equilibrio K<sub>c</sub>.

(P.A.U. set. 08)

**Rta.:** a) m(SO<sub>3</sub>) = 68 g; b) K<sub>c</sub> = 280.

### Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de SO<sub>2</sub>

Cantidade inicial de O<sub>2</sub>

Cantidade de SO<sub>2</sub> no equilibrio

Masa molar do trióxido de xofre

### Incógnitas

Masa de SO<sub>3</sub> que se forma

Constante de equilibrio

### Ecuacións

Cantidade (número de moles)

Concentración da substancia X

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

### Cifras significativas: 3

V = 5,00 dm<sup>3</sup>

T = 727 °C = 1000 K

n<sub>0</sub>(SO<sub>2</sub>) = 1,00 mol SO<sub>2</sub>

n<sub>0</sub>(O<sub>2</sub>) = 1,00 mol O<sub>2</sub>

n<sub>e</sub>(SO<sub>2</sub>) = 0,150 mol SO<sub>2</sub>

M(SO<sub>3</sub>) = 80,0 g/mol

m<sub>e</sub>(SO<sub>3</sub>)

K<sub>c</sub>

$n = m / M$

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

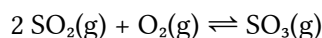
$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$

### Solución:

- a) Se quedan 0,15 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 mol de O<sub>2</sub> e formáronse 0,85 mol SO<sub>3</sub>

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

		2 SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	⇌	2 SO <sub>3</sub>	
Cantidade inicial	n <sub>0</sub>	1,00	1,00		0,00	mol

		2 SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	⇌	2 SO <sub>3</sub>	
Cantidad que reacciona ou se forma	$n_r$	0,85	0,43	→	0,85	mol
Cantidad 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<sub>3</sub> 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 dm<sup>3</sup> introdúcese 0,61 moles de CO<sub>2</sub> e 0,39 moles de H<sub>2</sub> calentando ata 1250 °C. Unha vez alcanzado o equilibrio segundo a reacción: CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g) ⇌ CO(g) + H<sub>2</sub>O(g) analízase a mestura de gases, atopándose 0,35 moles de CO<sub>2</sub>.

- 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)  $n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol}; n_e(\text{H}_2) = 0,13 \text{ mol}; n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ mol};$  b)  $K_c = 1,5.$

### Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidad inicial de CO<sub>2</sub>

Cantidad inicial de H<sub>2</sub>

Cantidad de CO<sub>2</sub> no equilibrio

### Incógnitas

Cantidad (moles) de cada compoñente no equilibrio

Constante de equilibrio

### Ecuacións

Concentración da substancia X

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

### Cifras significativas: 2

$$V = 10,0 \text{ dm}^3$$

$$T = 1250 \text{ °C} = 1523 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}_2) = 0,61 \text{ mol CO}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = 0,39 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol CO}_2$$

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

$$K_c$$

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

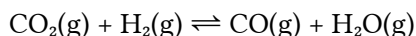
$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

### Solución:

a) Se quedan 0,35 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 H<sub>2</sub> e formáronse os mesmos de CO e H<sub>2</sub>O.

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

		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> de capacidade, dunha mestura gasosa que contén 1,660 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en equilibrio con 0,385 g de NO<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 35 °C

Masa no equilibrio NO<sub>2</sub> a 35 °C

Constante do equilibrio  $K_c'$  a 150 °C

Cantidade no equilibrio N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 150 °C

Cantidade no equilibrio NO<sub>2</sub> 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

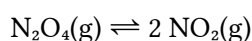
$$[X] = n(X) / V$$

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

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{(0,027)^2}{0,0582} = 0,0125$$

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  $\text{COCl}_2$  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  $\text{COCl}_2$  é do 49,2 %. Calcula:

a) O valor de  $K_p$

b) A porcentaxe de disociación de  $\text{COCl}_2$  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

### Incógnitas

Constante de equilibrio

Porcentaxe de disociación a 5 atm

### Outros símbolos

Cantidade da substancia X no equilibrio

### Ecuacións

Fración molar dunha substancia i

Lei de Dalton das presións parciais

### Cifras significativas: 3

$T = 1000 \text{ K}$

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

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

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

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

$K_p$

$\alpha_b$

$n_e(\text{X})$

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

$p_i = x_i \cdot p_t$

**Ecuacións**

Grao de disociación

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

Constante 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) Chámase  $n_0$  á cantidade inicial de  $\text{COCl}_2$ . A cantidade de  $\text{COCl}_2$  dissociada será:

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

Pola estequiometría da reacción,

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	CO	$\text{Cl}_2$	
Cantidade inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidade que reacciona ou se forma	$n_r$	$\alpha n_0$	$\rightarrow$	$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol
Cantidade no equilibrio	$n_e$	$(1 - \alpha) n_0$		$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	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:

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	CO	$\text{Cl}_2$	
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,  $p = 1$  atm, a constante valerá  $K_p = 0,3$ )b) Cando a presión sexa de  $p_b = 5,00$  atm, a cantidade de gas na nova situación de equilibrio será menor (o equilibrio desprazouse cara á formación de  $\text{COCl}_2$ ). A cantidade  $n'_{\text{dis}}$  de  $\text{COCl}_2$  dissociada 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:

$$0,319 = \frac{\alpha_b^2}{1 - \alpha_b^2} \cdot 5,00$$

$$0,0639 (1 - \alpha_b^2) = \alpha_b^2$$

$$\alpha_b = \sqrt{\frac{0,0639}{1,0639}} = 0,245 = 24,5 \%$$

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:

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

Concentración no equilibrio de  $\text{CO}_2$

Concentración no equilibrio de  $\text{H}_2\text{O}$

Concentración no equilibrio de

Concentración inicial de  $\text{CO}_2$  no apartado b)

#### **Cifras significativas: 2**

$T = 686 \text{ °C} = 959 \text{ K}$

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

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

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

$[\text{CO}]_e = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}$

$[\text{CO}_2]_0 = 0,50 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_2$

#### **Incógnitas**

Constante de equilibrio

Concentracións no novo equilibrio

$K_c$

$[\text{H}_2]_{\text{eb}}$ ,  $[\text{CO}_2]_{\text{eb}}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eb}}$ ,  $[\text{CO}]_{\text{eb}}$

#### **Ecuacións**

Concentración da substancia X

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

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

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

#### **Solución:**

- a) A constante de equilibrio  $K_c$  vale

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{0,040 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,050 \text{ mol/dm}^3}{0,045 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,086 \text{ mol/dm}^3} = 0,52 \text{ (concentracións en mol/dm}^3\text{)}$$

- b) Chamando  $x$  ás concentracións en  $\text{mol/dm}^3$  de  $\text{CO}_2$  que reaccionan desde que a concentración de  $\text{CO}_2$  é  $0,50 \text{ mol/dm}^3$  ata alcanzar o equilibrio, pódese escribir:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$	0,50	0,045		0,050	0,040	$\text{mol/dm}^3$
Concentración que reacciona ou se forma	$[\text{X}]_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$
Concentración no equilibrio	$[\text{X}]_{\text{eb}}$	$0,50 - x$	$0,045 - x$		$0,050 + x$	$0,040 + x$	$\text{mol/dm}^3$

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eb}} \cdot [\text{CO}]_{\text{eb}}}{[\text{CO}_2]_{\text{eb}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{eb}}} = \frac{(0,040 + x) \cdot (0,050 + x)}{(0,50 - x) \cdot (0,045 - x)} = 0,52$$

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:

$$[\text{CO}_2]_{\text{eb}} = 0,475 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eb}} = 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eb}} = 0,065 \text{ mol/dm}^3$$

2. A reacción  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  ten, a  $448^\circ\text{C}$ , un valor da constante de equilibrio  $K_c$  igual a 50. A esa temperatura un recipiente pechado de  $1 \text{ dm}^3$  contén inicialmente  $1,0 \text{ mol}$  de  $\text{I}_2$  e  $1,0 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$ .

a) Calcula os moles de  $\text{HI}(\text{g})$  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)  $n_e(\text{HI}) = 1,56 \text{ mol HI}$ ; b)  $p(\text{I}_2) = p(\text{H}_2) = 1,3 \text{ MPa}$ ;  $p(\text{HI}) = 9,3 \text{ MPa}$ .

### Datos

Gas: volume

temperatura

Cantidade inicial de iodo

Cantidade inicial de hidróxeno

Constante de equilibrio (en función das concentracións en  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Constante dos gases ideais

### Incógnitas

Cantidade de  $\text{HI}$  no equilibrio

Presión parcial de cada gas no equilibrio

### Ecuacións

Lei de Dalton das presións parciais

Concentración da substancia X

Ecuación de estado dos gases ideais

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

### Cifras significativas: 3

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

$$T = 448^\circ\text{C} = 721 \text{ K}$$

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

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

$$K_c = 50,0$$

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

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

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

$$p_t = \sum p_i$$

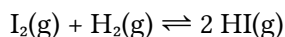
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

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

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

### Solución:

a) A ecuación química é:



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

		$\text{I}_2$	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}$	
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  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  obtense dividindo a cantidade entre o volume (en  $\text{dm}^3$ ):

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

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

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

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  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  e diminuír a cantidade de  $\text{SO}_3$ . O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos  $\text{SO}_3$  e máis  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ .

c) Da expresión de  $K_c$ , se aumenta a cantidade (e concentración) de  $\text{O}_2$ , para que  $K_c$  permaneza constante, deberá diminuír a cantidade de  $\text{SO}_2$  e aumentar a cantidade de  $\text{SO}_3$ .

O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{SO}_3$  e menos  $\text{SO}_2$ .

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

a) Escribe a expresión para as constantes de equilibrio  $K_c$  e  $K_p$ , así como a relación entre ambas.

b) 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  $\text{O}_2$  debe manterse.

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

$$[\text{O}_2] = n(\text{O}_2) / V$$

A  $[\text{O}_2]$  mantense se diminúe a cantidade  $n(\text{O}_2)$  de osíxeno.

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos  $\text{O}_2$ .

3. a) Para o seguinte sistema en equilibrio:  $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{B}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +20,0 \text{ kJ}$ , 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  $T_2 > T_1$ :

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

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

$$K_2 > K_1$$

A constante de equilibrio aumenta ao aumentar a temperatura.

4. Considera o seguinte proceso en equilibrio:  $\text{N}_2\text{F}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_2(\text{g})$   $\Delta H^\circ = 38,5 \text{ kJ}$ . 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:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NF}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{F}_4)} = \frac{(x_e(\text{NF}_2) \cdot p_t)^2}{x_e(\text{N}_2\text{F}_4) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(\text{NF}_2)}{x_e(\text{N}_2\text{F}_4)} p_t$$

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  $\text{NF}_2$  que aparece no numerador, ou ben diminuír a fracción molar de  $\text{N}_2\text{F}_4$  no denominador. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{NF}_2$  e menos  $\text{N}_2\text{F}_4$ .

5. Explica razoadamente o efecto sobre o equilibrio:  $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$   $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ/mol}$
- Se se engade  $\text{CO}$ .
  - Se se engade  $\text{C}$ .
  - Se se eleva a temperatura.
  - 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 varíe. O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{O}_2$  e menos  $\text{CO}$ .

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  $\text{O}_2$  e menos  $\text{CO}$ .

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  $\text{O}_2$  e menos  $\text{CO}$ .

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

- Escribe a expresión para a constante de equilibrio  $K_p$  en función das presións parciais.
- 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  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.

- Un aumento da presión conduce a unha maior produción de  $\text{SO}_3$ .
- Unha vez alcanzado o equilibrio, deixan de reaccionar as moléculas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  entre si.
- 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  $\text{SO}_3$  que aparece no numerador, ou ben diminuír a fracción molar de  $\text{SO}_2$  e de  $\text{O}_2$  no denominador. O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{SO}_3$  e menos  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ .

b) Falso. Nunha reacción reversible prodúcese 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 reaccionado, pero as cantidades dos reactivos e produtos permanecen constantes porque a cantidade de moléculas de  $\text{SO}_3$  que se produce nun instante é igual á de moléculas de  $\text{SO}_3$  que se desintegra no mesmo tempo.

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

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

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

Para temperaturas absolutas superiores a:

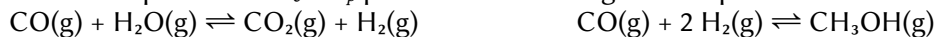
$$T = \frac{1}{0,082} = 12 \text{ K}$$

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  $K_p$ .

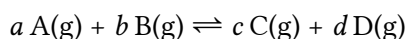
(P.A.U. xuño 11)

**Solución:**

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

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}]_e^2}{[\text{CO}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{CO})}{p_e(\text{CO}_2)}$	$2 - 1 = 1$
---	---	---	-------------

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:

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

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

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  $\text{NH}_3$  e menos  $\text{N}_2$ .

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  $\text{NH}_3$  e menos  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ .

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  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  e menos  $\text{NH}_3$ .

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  $[n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^2(\text{H}_2)]$ .

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  e menos  $\text{NH}_3$ .

10. Se consideramos a disociación do  $\text{PCl}_5$  dada pola ecuación:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H < 0$

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  $\text{PCl}_5$  e menos  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$ .

- 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  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{PCl}_3$  e diminuír a cantidade de  $\text{PCl}_5$ .

O equilibrio desprazarase (cara á dereita) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá menos  $\text{PCl}_5$  e máis  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$ .

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  $\text{Cl}_2$ , para que  $K_c$  permaneza constante, deberá diminuír a cantidade de  $\text{PCl}_3$  e aumentar a cantidade de  $\text{PCl}_5$ .

O equilibrio desprazarase (cara á esquerda) ata alcanzar un novo estado de equilibrio no que haberá máis  $\text{PCl}_5$  e menos  $\text{PCl}_3$ .

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  $\text{NO}$  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  $\text{N}_2\text{O}_3$  e menos  $\text{NO}_2$ .

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:

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

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

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



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 reescriboo 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. ( $1 \text{ dm}^3$  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 [probos de avaliación do Bacharelato para o acceso á Universidade](#) (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

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

Alguns cálculos fixéronse cunha [folla de cálculo](#) de [LibreOffice](#) ou [OpenOffice](#) 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 o chat de BING e y empregáronse algunhas 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> .....	19
<u>CUESTIÓNS</u> .....	21

## Índice de probas P.A.U.

2004.....	
1. (xuño).....	29
2. (set.).....	28
2005.....	
1. (xuño).....	17
2006.....	
1. (xuño).....	28
2007.....	
1. (xuño).....	16
2. (set.).....	28
2008.....	
1. (xuño).....	15
2. (set.).....	14
2009.....	
1. (xuño).....	27
2. (set.).....	12
2010.....	
2. (set.).....	11, 26
2011.....	
1. (xuño).....	20, 25
2. (set.).....	10, 25
2012.....	
1. (xuño).....	8
2. (set.).....	7
2013.....	
1. (xuño).....	24
2. (set.).....	5, 23
2014.....	
1. (xuño).....	5, 23
2. (set.).....	19, 22
2015.....	
1. (xuño).....	3
2. (set.).....	22
2016.....	
1. (xuño).....	2
2. (set.).....	1, 21