

EQUILIBRIO QUÍMICO.

1.- O tetróxido de dinitróxeno disocíase parcialmente en dióxido de nitróxeno. A 60 °C e 1,0 atm a densidade da mestura no equilibrio é de 2,24 g/L. Calcular: a) o grado de disociación do N_2O_4 en devanditas condicións; b) o grado de disociación á mesma temperatura pero a 10,0 atm.

2.- A 200°C e presión de 1 atmosfera, o PCl_5 disocíase en PCl_3 e Cl_2 en 49,5 %. Calcule. a) K_c e K_p ; b) O grado de disociación á mesma temperatura pero a 10 atmosferas de presión. c) Explique en función do principio de Le Chatelier si o resultado obtido en b) parécelle correcto. DATOS: Masas atómicas; P = 30,97; Cl = 35,5; R = 0,082 atm·l·K⁻¹·mol⁻¹. (Problema Selectividade. Madrid 1997).

3.- A 200°C e 10 atm, o amoníaco contido nun recipiente atópase disociado nos seus elementos nun 80 %. Calcule: a) O valor da presión no recipiente si a disociación fose do 50 %, sen variar o volume nin a temperatura. b) A temperatura que debería alcanzar o recipiente para que a disociación voltase a ser do 80 %, sen variar o volume nin a presión aplicada en a). (Problema Selectividade. Madrid 1999).

4.- Dado o proceso en fase gaseosa $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, a) establece a relación entre as constantes de equilibrio K_c e K_p ; b) si o proceso é endotérmico, que influencia exerce sobre o mesmo un aumento de temperatura?; c) si o proceso é exotérmico, que influencia exerce sobre o mesmo un aumento de presión? (Cuestión Selectividade Alcalá, 1998).

5.- Na reacción: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$, xustifica como afectarán os seguintes cambios ao desprazamento do equilibrio: a) Aumentar o volume do recipiente a temperatura constante. b) Extraer SO_2 . c) Aumentar a temperatura mantendo o volume constante.

6.- Sabendo que a reacción de disociación do tetróxido de dinitróxeno en dióxido de nitróxeno é exotérmica, explica razonadamente como afectará ao equilibrio a) un aumento da presión do recipiente; b) un aumento na concentración de hidróxeno; c) unha diminución da temperatura.

→ O enunciado está mal, suponse que ten que dicir "engadir un gas inerte como Neon" ou así

7.- A síntese de amoníaco ten lugar segundo a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta H = -92,4 \text{ kJ/mol}$. Xustifica cales serán as condicións máis favorables de presión e temperatura para obter o máximo rendemento. Na industria (proceso Haber) adóitase traballar a uns 450 °C e ata 1000 atmosferas, utilizando, ademais, catalizadores; porqué faise así?

8.- Para a seguinte reacción en equilibrio: $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$; ($\Delta H < 0$) Xustifica cal é o efecto sobre a concentración do HCl no equilibrio nos seguintes casos: a) aumentar $[\text{O}_2]$; b) diminuír $[\text{H}_2\text{O}]$; c) aumentar o volume; d) reducir a temperatura; e) engadir un gas inerte como He; f) introducir un catalizador.

9.- O amoníaco obtense industrialmente a partir de nitróxeno e hidróxeno, de acordo coa seguinte reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta H = 92 \text{ kJ}$ a) Explique as razóns polas

que nesta síntese utilízanse presións elevadas e temperatura o máis baixa posible. b) Razoe a necesidade de utilizar catalizadores, exercen algún efecto sobre o equilibrio? c) Indique cal é a expresión da constante K_p para dita reacción. d) Á saída dos reactores, o amoníaco formado ha de separarse, do nitróxeno e hidrógeno non reaccionados. Seria posible realizar dita separación mediante un filtro? (Cuestión Selectividade. Madrid 1998).

10.- Dada a seguinte reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$; $\Delta H = 90,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = 86,7 \text{ kJ/mol}$. Xustifica cales das seguintes afirmacións son certas: a) A reacción é espontánea de esquerda a dereita. b) A reacción é exotérmica de dereita a esquerda e un aumento de temperatura despraza o equilibrio á dereita. c) O equilibrio desprázase á esquerda aumentando a súa presión. d) $K_p = P_{\text{NO}}/(P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2})$ (Cuestión Selectividade. Madrid 1998)

11.- O dióxido de nitróxeno, de cor pardo-vermella, reacciona consigo mesmo (se dimeriza) para dar o tetraóxido de dinitróxeno, gas incoloro. Unha mestura en equilibrio a 0°C é case incolora e a 100°C ten unha cor pardo-vermella. a) Escriba o equilibrio químico correspondente á reacción de dimerización. b) É exotérmica ou endotérmica a reacción de dimerización? c) Que ocorrerá si a 100°C auméntase a presión do sistema? d) Escriba a expresión da constante de equilibrio K_p en función do grado de disociación e da presión total. (Cuestión Selectividade. Madrid 1998).

SOLUCIÓN (Equilibrio Químico)

1. **a)** Equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

$$\begin{array}{ccc} n_0(\text{mol}) & n_0 & 0 \\ n_{\text{equil}}(\text{mol}) & n_0(1-\alpha) & 2 n_0 \alpha \end{array}$$

$$n_{\text{TOTAL}} = n_0(1-\alpha) + 2 n_0 \alpha = n_0(1+\alpha)$$

$$p \cdot V = n_{\text{TOTAL}} \cdot R \cdot T = n_0(1+\alpha) \cdot R \cdot T = \frac{m}{M(\text{N}_2\text{O}_4)} \cdot (1+\alpha) \cdot R \cdot T$$

$$\alpha = \frac{p \cdot M(\text{N}_2\text{O}_4)}{(m/V) \cdot R \cdot T} - 1 = \frac{1,0 \cdot 92}{2,24 \cdot 0,082 \cdot 333} - 1 = \mathbf{0,5} \text{ (pois a masa conservase aínda que se disocie).}$$

b) Primeiro calcularemos K_P a partir dos datos anteriores, para o cal necesitamos coñecer as presións parciais de cada gas:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot p = \frac{0,5}{1,5} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2 n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot p = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot p = \frac{1}{1,5} \cdot 1 \text{ atm} = 0,67 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0,67 \text{ atm})^2}{0,33 \text{ atm}} = 1,33 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{[(2\alpha/1+\alpha) \cdot p]^2}{(1-\alpha/1+\alpha) \cdot p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 10 \text{ atm} = 1,33 \text{ atm}$$

Despexando sobtense que: $\alpha = \mathbf{0,18}$

2.

a) Equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

$$\begin{array}{ccc} c_0(\text{mol/l}) & c_0 & 0 & 0 \\ c_{\text{equil}}(\text{mol}) & c_0(1-\alpha) & c_0 \cdot \alpha & c_0 \cdot \alpha \\ & 0,505 c_0 & 0,495 c_0 & 0,495 c_0 \end{array}$$

$$c_{\text{total}} = c_0(1+\alpha) = 1,495 c_0$$

$$c_{\text{total}} = \frac{p_{\text{total}}}{R \cdot T} = \frac{1}{0,082 \cdot 473} M = 2,58 \cdot 10^{-2} M$$

$$c_0 = \frac{c_{\text{total}}}{1,495} = \frac{2,58 \cdot 10^{-2} M}{1,495} = 1,72 \cdot 10^{-2} M$$

$$\begin{aligned}
[\text{PCl}_5] &= 0,505 \cdot 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\
[\text{PCl}_3] &= 0,495 \cdot 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\
[\text{Cl}_2] &= 0,495 \cdot 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}
\end{aligned}$$

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2}{8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = \mathbf{8,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 473)^1 = \mathbf{0,325 \text{ atm}}$$

$$\mathbf{b)} \quad p(\text{PCl}_5) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_{\text{total}} ; p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = \frac{\alpha}{1+\alpha} p_{\text{total}}$$

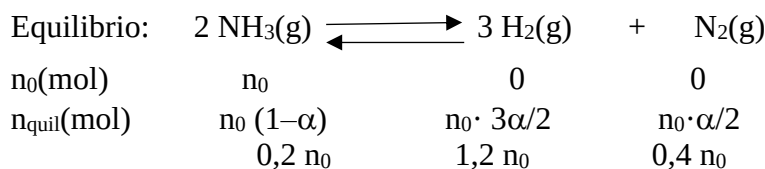
$$0,325 \text{ atm} = \frac{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot (1+\alpha)} \cdot 10 \text{ atm}$$

Despexando “ α ” queda: $\alpha = \mathbf{0,177}$

c) É lóxico que o aumentar a presión o equilibrio se desprace cara onde hai menos moles gaseosos co obxecto de compensar dito aumento (neste caso cara a esquerda) o que leva a unha menor disociación.

3.

$$c_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = \frac{p_{\text{total}}}{R \cdot T} = \frac{10}{0,082 \cdot 473} \text{ mol/l} = 0,258 \text{ M}$$



$$n_{\text{total}} = n_0 (1-\alpha) + n_0 \cdot 3\alpha/2 + n_0 \cdot \alpha/2 = n_0 (1+\alpha) = 1,8 n_0$$

$$K_P = \frac{(1,2/1,8)^3 \cdot (0,4/1,8)}{(0,2/1,8)^2} \cdot (10 \text{ atm})^2 = 106,7 \text{ atm}^2$$

$$\mathbf{a)} \quad n_{\text{quil}}(\text{mol}) \qquad n_0 (1-\alpha) \qquad n_0 \cdot 3\alpha/2 \qquad n_0 \cdot \alpha/2$$

$$\qquad \qquad \qquad 0,5 n_0 \qquad \qquad 0,75 n_0 \qquad \qquad 0,25 n_0$$

$$106,7 \text{ atm}^2 = \frac{(0,75/1,5)^3 \cdot (0,25/1,5)}{(0,5/1,5)^2} \cdot p_{\text{total}}^2 = 0,167 p_{\text{total}}^2$$

Onde: $p_{\text{total}} = \mathbf{25,3 \text{ atm}}$

b) Se “ α ” volve a ser 0,8 “ c_{total} ” volverá a valer 0,258 M pois non hai cambio no volume, e por tanto, tampouco na concentración inicial do amoníaco.

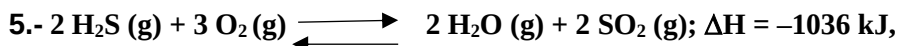
$$C_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = \frac{p_{\text{total}}}{R \cdot T} = \frac{25,3}{0,082 \cdot T} \text{ mol/l} = 0,258 \text{ M}$$

Con **T = 1196 K**

4. a) $n(\text{reactivos}) = 2$; $n(\text{productos}) = 1$; $\Delta n = 1 - 2 = -1$: **$K_P = K_C \times (RT)^{-1}$** .

b) Desprazará o equilibrio cara á dereita, que é cara a onde se consume calor.

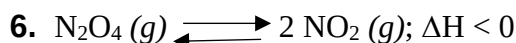
c) Desprazará o equilibrio cara á dereita, que é onde menos moles gaseosos hai.



a) Ao aumentar o volume diminuirá a presión e desprazarase o equilibrio cara á esquerda, que é onde mais moles gaseosos hai.

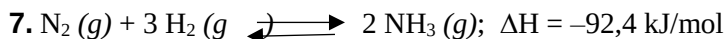
b) Desprazarase o equilibrio cara á dereita, que para volver aumentar a concentración de produtos.

c) Desprazarase o equilibrio cara á esquerda, que é cara a onde se consume calor.



a) Ao aumentar a presión (aplicando le Chatelier) o equilibrio desprázase cara a esquerda, que é onde hai menor número de moles gaseosos. Tamén podemos razoalo coa expresión $K_P = K_C \cdot P_{\Delta}^n$

b) Ao non intervir na reacción, non varían os moles de reactivos e produtos pero **os moles totais aumentan** polo que se poden dar dous casos: a) que a presión permaneza cte e que aumente o volume e b) que aumente a presión e o volume permaneza cte. No 1º caso pode-se razo- ar coa expresión de K_C ou aplicando Le Chatelier, se aumenta o volume é como se equivalese a unha diminución de presión (*aínda que permanece cte*) polo que se desprazaría para a dereita. No segundo caso, ao non variar o volume nen os moles de reactivos e produtos, o equilibrio non se despraza!!



Ver teoría.

8. a) Ao aumentar $[\text{O}_2]$, polo principio de Le Chatelier, esta concentración tratará de diminuír facendo diminuír tamén $[\text{HCl}]$, ao desprazarse o equilibrio cara á dereita.

b) Ao diminuír $[\text{H}_2\text{O}]$, esta concentración tratará de aumentar para que o cociente de reacción volva ó valor do equilibrio facendo diminuír tamén $[\text{HCl}]$, ao desprazarse o equilibrio cara á dereita.

c) Ao aumentar o volume, diminuirá a presión, e a reacción desprazarase cara a onde máis moles gaseosos haxa para compensar este efecto, é dicir, cara á esquerda (5 fronte a 4), co que aumentará $[\text{HCl}]$.

d) Ao reducir a temperatura, a reacción, para compensar, desprazarase cara a onde se desprenda calor, é dicir, cara á dereita en reaccións exotérmicas como esta, co que diminuirá $[\text{HCl}]$.

e) Ao non intervir na reacción, non varían os moles de reactivos e produtos pero **os moles totais aumentan** polo que se poden dar dous casos: a) que a presión permaneza cte e que aumente o volume e b) que aumente a presión e o volume permaneza cte. No 1º caso pode-se razo- ar coa expresión de K_C ou aplicando Le Chatelier, se aumenta o volume é como se equivalese a unha diminución de presión (*aínda que permanece cte*) polo que se desprazaría para a esquerda. No segundo caso, ao non variar o volume nen os moles de reactivos e produtos, o equilibrio non se despraza!!

f) Ao engadir un catalizador, só afectará á velocidade da reacción, pero non ao equilibrio, co cal non variará a $[\text{HCl}]$ neste.

9. a) Polo principio de Le Chatelier, úsanse presións elevadas, pois ao aumentar a presión conseguimos que o equilibrio desprácese cara a onde menos moles gaseosas haxa, é dicir, cara a unha maior formación de NH_3 , que é do que se trata.

b) O uso de catalizadores permite conseguir o equilibrio moito máis rapidamente, aínda que non afectan ao equilibrio en si, é dicir, non o modifican.

$$\text{c) } K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \times p(\text{H}_2)^3}$$

d) Cun filtro simple non conseguiremos separar o NH_3 xa que se trata dun gas, do mesmo xeito que o N_2 e o H_2 . No método de Haber de obtención de amoníaco arrefríase a mestura de gases para que o amoníaco se licue e poder así separalo dos gases dos que procede.

10.- a) FALSO, xa que si $\Delta G > 0$, a reacción é non espontánea no sentido no que está escrita.

b) VERDADEIRO, xa que si $\Delta H > 0$, a reacción é endotérmica no sentido no que está escrita, é dicir, será exotérmica de dereita a esquerda. Un aumento de temperatura, segundo o principio de Le Chatelier, desprazará o equilibrio cara a onde se consuma calor, é dicir cara á dereita nas reaccións endotérmicas.

c) FALSO. Nesta reacción onde o número de moles gaseosos é igual en reactivos e produtos (1 mol de N_2 1 mol de O_2 fronte a 2 moles de NO), o equilibrio non se ve afectado por unha variación de presión.

d) FALSO. A expresión correcta é:
$$K_p = \frac{p(\text{NO})^2}{p(\text{N}_2) \times p(\text{O}_2)}$$

11. a) $2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$.

b) **A reacción será exotérmica**, pois ao aumentar la temperatura, a mestura faise mais parda, é dicir, mais rica en NO_2 , desprazándose o equilibrio cara a esquerda que é cara onde se consume calor.

c) **O recipiente volverá a perder a coloración parduzca e tornase mais incoloro**, pois ao aumentar a presión, o equilibrio desprazase cara onde menos moles gaseosos hai, é dicir, cara a dereita, formándose unha maior cantidade de N_2O_4 , que é incoloro.

d) reacción: $2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$.

$$\begin{array}{ccc} n_0 \text{ (mol)} & 0 & n_0 \\ n_{eq} \text{ (mol)} & 2 n_0 \alpha & n_0(1-\alpha) \end{array} \quad n_T = 2 n_0 \alpha + n_0 - n_0 \alpha = n_0 + n_0 \alpha = n_0(1+\alpha)$$

$$\text{es: } K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \times p_T}{\left(\frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \times p_T \right)^2} = \frac{(1-\alpha) \times (1+\alpha)}{4\alpha^2 \times p_T} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 \times p_T}$$