

ESTUDO DE CARA ONDE SE DESPRAZA UN ESTADO DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DA VARIACIÓN DE DIVERSOS FACTORES

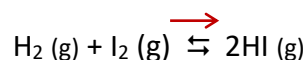
I) SEN CAMBIOS DE TEMPERATURA: En todos estes casos a cte de equilibrio (K_c ou K_p) non se ve modificada!!

a) Cambios no nº de moles de un ou varios compoñentes ou, o que é o mesmo, na concentración ou na presión parcial

Estes cambios explícanse empregando a expresión de K_c ou K_p (para o caso de cambios nas presións parciais).

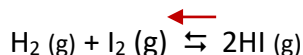
Exemplo: Explica como afecta ao estado do equilibrio $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ un aumento no nº de moles de $I_2(g)$ (sería o mesmo que un aumento na concentración de I_2 ou un aumento na presión parcial de I_2 , tamén sería o mesmo que una diminución na concentración de HI, etc)

Coa expresión $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$ podemos razoar o que ocorre. Dado que o valor de K_c non se modifica ao non variar a temperatura, se aumenta o nº de moles de I_2 aumenta $[I_2]$. Entón, para que o cociente $\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$ se manteña cte e igual a K_c ten que aumentar o numerador e disminuir o denominador. Isto conséguese reaccionando máis I_2 con H_2 e producindo máis HI . **O equilibrio desprázase para a dereita!!!**



Se nos preguntan como afecta ao estado de equilibrio un aumento na presión parcial de $HI(g)$ podemos razoar coa expresión de K_p ou a de K_c . Empregando K_p

$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}$. Se aumenta o numerador, ten que aumentar o denominador, polo tanto **o equilibrio desprázase para a esquerda.**



b) Cambios na presión total (ou no volume): Un cambio na presión total a temperatura cte equivale a un cambio inverso no volume (Lei de Boyle). Se a presión aumenta, o volume diminúe e ao revés!

No caso do equilibrio anterior: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, temos que $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$

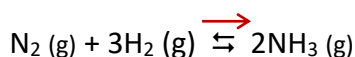
Podemos poñer $K_c = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} \cdot \frac{1}{V^2} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} \Rightarrow$ **Vemos que o equilibrio neste caso non depende do volume do recipiente polo que os cambios na presión total ou no volume non afectarán ao estado de equilibrio.**

Ocorre en todos os equilibrios que cumpren que $\Delta n = 0$

Pero se temos o equilibrio: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, temos que $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$

Podemos poñer $K_c = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \cdot \frac{1}{V^2} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \cdot V^2 \Rightarrow$ **Vemos que o equilibrio depende do volumen do recipiente polo que os cambios na presión total ou no volume van a afectar ao estado de equilibrio. Neste caso un aumento da presión total implica unha diminución de volume e dado que neste caso o volume aparece multiplicando (e ao**

cuadrado), o outro termo $\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3}$ ten que aumentar, o que se logra aumentando o numerador e diminuíndo o denominador. **En definitiva, desprazando o equilibrio cara a dereita!!**



Se disminuísemos a presión total (ou aumentásemos o volumen) o equilibrio desprazaríase para a esquerda!

c) Adición de un gas inerte á mestura en equilibrio:

Un gas inerte non reacciona coas substancias presentes no equilibrio. Podemos distinguir dous casos:

c1) Adición de un gas inerte con aumento de volume (a Presión mantense cte)

Neste caso os equilibrios nos que a K_c dependa do volume do recipiente veranse afectados. En vez de empregar o equilibrio do NH_3 imos a poñer como exemplo outro:

Como afecta ao estado de equilibrio: $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ a adición de un gas inerte mantendo cte a presión?

Podemos poñer $K_c = \frac{\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{SO_3}}{V}\right)^2} = \frac{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2} \cdot \frac{1}{V^3}}{n_{SO_3}^2 \cdot \frac{1}{V^2}} = \frac{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2}}{n_{SO_3}^2} \left(\frac{1}{V}\right)$ Polo tanto vemos que se V aumenta $\frac{1}{V}$ diminúe. Entón o cociente $\frac{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2}}{n_{SO_3}^2}$ ten que aumentar, o que se logra aumentando o numerador e diminuíndo o denominador. **En definitiva, desprazando o equilibrio cara a dereita!!**



c2) Adición de un gas inerte con aumento de presión (o volume mantense cte)

Nestes casos o estado de equilibrio nunca se ve modificado ao non variar o volume e tampouco os moles das substancias en equilibrio dado que o gas inerte non reacciona con elas. Polo tanto as concentracións e as presións parciais non se ven modificadas. A K_c e K_p non varían!! Varían as fraccións molares, a K_x si se vería modificada!!

II) CAMBIOS DE TEMPERATURA: En todos estes casos a cte de equilibrio (K_c ou K_p) modifícase o seu valor!!

O que temos que estudar é como se modifica ese valor (se aumenta ou diminúe) e, polo tanto, cara onde se despraza o equilibrio. **Para elo debemos coñecer o signo de ΔH para a reacción directa (de esquerda a dereita)**

Por exemplo, no equilibrio: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H < 0$

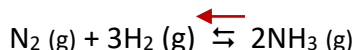
Cara onde se despraza o equilibrio se aumentamos a temperatura? $T_2 > T_1$

Para contestar empregamos a relación de Van't Hoff: $\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Dado que $T_2 > T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} < 0$. Como $\Delta H < 0 \Rightarrow \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \Rightarrow$

$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} > 0 \Rightarrow \frac{K_{p1}}{K_{p2}} > 1 \Rightarrow K_{p1} > K_{p2} \Rightarrow$ Dado que: $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$, a presión parcial de NH_3 é

menor á temperatura $T_2 \Rightarrow$ Ao aumentar a temperatura o equilibrio desprázase para a esquerda, no sentido da reacción endotérmica.



Se a reacción directa fose endotérmica ($\Delta H > 0$), entón o equilibrio desprazaríase para a dereita ao aumentar a temperatura!!

Nestes casos de variación de temperatura tamén se pode razoar indicando que un aumento de temperatura favorece sempre a reacción endotérmica. O equilibrio desprázase no sentido no que a reacción é endotérmica, no sentido no que se absorbe calor. Unha diminución de temperatura, pola contra favorece a reacción exotérmica. O equilibrio desprázase no sentido no que a reacción é exotérmica, no sentido no que se desprende calor.

III) ADICIÓN DE UN CATALIZADOR

Os catalizadores non modifican o estado de equilibrio, só permiten que este se acade máis pronto aumentando as velocidades das reaccións directa e indirecta.

PROBLEMAS

1- Para a reacción: $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$ o valor de K_p á temperatura de 900 K é 1,5 e a 1100 K é 10. Conteste razonadamente, se para conseguir que reaccione máis SnO_2 deberán empregarse:

- a) Temperaturas elevadas.
- b) Altas presións.
- c) Un catalizador.

2- Establécese o seguinte equilibrio: $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}$ Razona se a concentración de O_2 aumenta, diminúe ou permanece invariable:

- a) Ao engadir $\text{C}(\text{s})$
- b) Ao aumentar o volume do recipiente.
- c) Ao elevar a temperatura

3- Nun matraz baleiro introdúcese igual número de moles de H_2 , e N_2 que reaccionan según o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

Xustifica se, unha vez acadado o equilibrio, as seguintes afirmacións son verdadeiras ou falsas:

- a) Hai dobre número de moles de amoníaco dos que había inicialmente de N_2 .
- b) A presión parcial de nitróxeno será maior que a presión parcial de hidróxeno.
- c) A presión total será igual á presión de amoníaco elevada ao cadrado

4- A solubilidade do PbI_2 en auga pura é de 0,6 g/l, a 25°C . Calcula a cantidade máxima de PbI_2 que pode disolverse en 100 ml de auga a 25°C . (11.4). Escribe o equilibrio que ten lugar e calcula o produto de solubilidade K_{ps}

5- A 1000°C , $K_p = 31,18$ para o equilibrio: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$. Se no equilibrio se ten unha presión parcial de osíxeno de 1,27 atm e de SO_3 de 3,65 atm ¿cál será a presión de SO_2 ? ¿e a presión total? Cal é o volumen total do recipiente? **Dato:** $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$ (**Solución:** 0,58 atm e 5,50 atm)

6- Nun recipiente en equilibrio de 10,0 L introdúcese 0,61 moles de CO_2 e 0,39 moles de H_2 e logo quentase a mestura ata unha temperatura de 1250°C . Unha vez acadado o equilibrio segundo a reacción: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ analízase a mestura de gases, atopando que hai 0,35 moles de CO_2 . a) Calcula os moles dos demais gases no equilibrio. b) Calcula o valor de K_c e K_p c) Indica como lle afecta ao equilibrio unha modificación da presión total do sistema