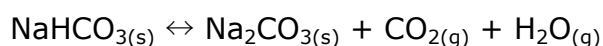


MIRACULÓS BICARBONAT (hidrogencarbonat sodi)

La reacció d'equilibri:



es produeix de forma natural a temperatura ambient, però molt lentament. Aquesta lentitud de descomposició fa que s'etiqueti amb una caducitat de 2 anys. La reacció s'accelera en augmentar la temperatura, passant ràpidament a partir dels 80°C. Si escalfem hidrogen carbonat de sodi (bicarbonat de sodi) es produeix gairebé instantaneament carbonat de sodi que és més alcalí que el NaHCO_3 . Per tant per accions de neutralització d'àcids, escalfar bicarbonat pot ser molt til.

L'addició d'un excés de bicarbonat no és problemàtica, ja que és una base feble i a més és un producte apte alimentariament. Es recomana en un laboratori de química tenir sempre una dissolució de bicarbonat per neutralitzacions suaus.

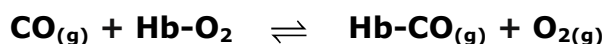
Aquesta reacció també es pot accelerar amb àcids.

Pel que fa a algunes aplicacions de la vida quotidiana:

- Conservar el color de les verdures a la cocció.** Per les seves propietats com a substància alcalina, que reacciona amb els àcids produint aigua i CO_2 , és molt til per neutralitzar el pH àcid que es produeix durant la cocció de les hortalisses i que proporciona un ambient ideal per a l'oxidació de productes que donen color a la verdura. El poder reductor del bicarbonat els protegeix. I al ser un procés amb calor es produeix carbonat de sodi que encara és més alcalí.
- Com a llevat en rebosteria per la producció de CO_2 .** El CO_2 alliberat, és el gas de la fermentació el que fa que la massa de farina sigui esponjosa.
- Treure taques de les dents.** L'ús blanquejador de les dents és un ús que els dentistes segueixen donant al bicarbonat, si bé amb cautela perquè pot ser abrasiu. Una vegada al mes podria ser una bona opció. Es pot aplicar posant bicarbonat amb una mica d'aigua i fer una pasta per aplicar amb respall de dents.
- Per netejar plata.** Es fa una pasta d'aigua i bicarbonat i amb un raspall de dents es frega la barreja sobre la superfície dels metalls. Després es passa un drap sec i quedaran brillants.

Activitats

- Segons l'OMS, el 2021 el tabac va causar vuit milions de morts. Els fumadors tenen més probabilitat de desenvolupar una malaltia greu amb la COVID-19 que els no fumadors. Malgrat això, el tant per cent de fumadors adolescents està creixent, i el 2022 ha augmentat fins al 30 % en joves d'entre els 12 i els 18 anys; en destaca l'augment espectacular en les noies, que està en el 38,3 %. Es preveu un augment del càncer de pulmó en la població femenina a partir de l'any 2025. En relació amb aquest problema, el monòxid de carboni alliberat per la combustió del tabac entra en competició amb l'oxigen per tal d'unir-se a l'hemoglobina. Aquesta reacció d'equilibri és:



Quina és la seva K_c ?

Dades: $\text{O}_{2(g)}/\text{CO}_{(g)} = 4\,000$; $\text{Hb-CO}_{(g)}/\text{Hb-O}_2 = 0,05$

$$K_c = \frac{[\text{Hb-CO}][\text{O}_2]}{[\text{Hb-O}_2][\text{CO}]} = 0,05 \cdot 4\,000 = 200$$

- El film "Res de nou a l'oest" va guanyar l'Oscar 2023 a la millor pel·lícula de parla no anglesa. En la cinta el fosc (COCl₂) és un dels protagonistes indirectes. És un gas asfixiant que va ser utilitzat a la Primera Guerra Mundial. En una altre pel·lícula "Einstein and Eddington" també aquest gas és protagonista d'enfrontament entre científics anglesos i alemanys.

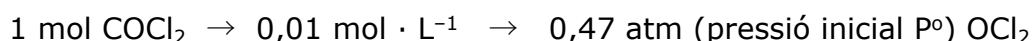
Actualment es fa servir en la síntesi de colorants i polímers. A 573 K, la constant d'equilibri per a la descomposició del fosc en CO i Cl₂ és $K_p = 0,01$.

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

a) Trobeu la constant d'equilibri K_c per a la reacció indicada.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad , \quad \Delta n = 1 \quad ; \quad K_c = K_p(RT)^{-1} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b) En un recipient de 100 L s'introdueix 1,0 mol de fosc i s'escalfa a 573 K. Trobeu la composició final del recipient (pressions parcials o concentracions de cada espècie) un cop assolit l'equilibri.



$$K_p = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{COCl}_2} = x^2 / P^0 - x \rightarrow x = 0,0686 \text{ atm} = P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2}$$

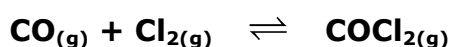
$$P_{\text{COCl}_2} = 0,47 - 0,0686 = 0,401 \text{ atm}$$

$$\text{En concentracions: } [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,00146 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{COCl}_2] = 0,0085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Indiqueu justificadament com influiria en la reacció la utilització d'un recipient més gran, a la mateixa temperatura i amb la mateixa quantitat inicial de fosgè.

En incrementar el volum, disminueix la pressió, i la reacció es desplaça en el sentit de l'increment en el nombre de mols, per tant, s'afavoreix la descomposició.

3. El fosgen és una substància emprada en la fabricació de polímers, com els policarbonats o els poliuretans, en metal·lúrgia, en la indústria farmacèutica i en la fabricació d'alguns insecticides. Es pot obtenir a partir de monòxid de carboni i de clor segons la reacció següent:



Introduïm una mescla de 2,0 mol de monòxid de carboni i 5,0 mol de clor en un reactor, i l'escalfem fins a 350 K. Quan s'assoleix l'equilibri, observem que al reactor hi ha una pressió de 17,44 bar i que hi queda 1,0 mol de monòxid de carboni, a més de clor i fosgen.

Determineu el valor de K_p a 350 K.

Per trobar les pressions parcials en equilibri podem emprar l'expressió:

pressió parcial = (pressió total) · (fracció molar) $p_i = p \cdot x_i$

on la pressió total és: $p = 17,44$ bar, i la fracció molar d'un component es calcula amb el nombre de mols del component i el nombre de mols totals: $x_i = n_i/n$

Les fraccions molars seran:

$$x_{\text{CO}} = 1/6$$

$$x_{\text{clor}} = 4/6$$

$$x_{\text{fosgen}} = 1/6$$

Les pressions parcials seran:

$$p_{\text{CO}} = p \cdot x_{\text{CO}} = 17,44 \cdot (1/6) = 2,907 \text{ bar}$$

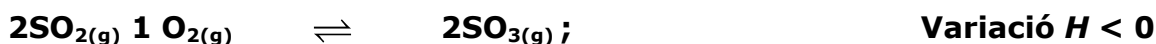
$$p_{\text{clor}} = p \cdot x_{\text{clor}} = 17,44 \cdot (4/6) = 11,627 \text{ bar}$$

$$p_{\text{fosgen}} = p \cdot x_{\text{fosgen}} = 17,44 \cdot (1/6) = 2,907 \text{ bar}$$

$$\text{La } K_p \text{ serà: } K_p = (2,907) / (2,907 \cdot 11,627)$$

$$K_p = 0,086$$

4. A temperatures prou elevades, el $\text{SO}_{2(g)}$ reacciona amb l'oxigen i s'estableix l'equilibri següent:



En un reactor de 2 L de capacitat es disposen 0,40 mol de $\text{SO}_{2(g)}$ i 0,40 mol de $\text{O}_{2(g)}$ i s'escalfa el conjunt fins a 1 000 K, per tal que els gasos reaccionin i es formi $\text{SO}_{3(g)}$. Sabent que, un cop el sistema ha assolit l'equilibri, la concentració de $\text{SO}_{3(g)}$ és 0,17 M, calculeu el valor de K_c i K_p .

Concentracions a l'equilibri dels diferents compostos:

A l'equilibri SO_3 0,17 M a mols és 0,34 mols

SO_2 $0,4 - 0,34/2$ litres = 0,03 M

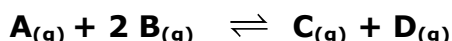
O_2 $0,4 - 0,17/2$ litres = 0,115 M

SO_3 0,17 M

$$K_c = (0,17)^2 / (0,03)^2 \cdot (0,015) = 279,2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\text{variació } n} = 279,2 (0,082 \cdot 1000)^{2-3} = 3,4$$

5. En una recerca es fan diferents proves amb l'esquema de reacció següent:



En un recipient de 30 L es posen 2 mol de A i 2 mol de B. Quan s'assoleix l'equilibri, la temperatura és de 30 °C i la pressió total, de 3 atm. Calcula la K_p del procés.

Escrivim la reacció d'equilibri:

	$\text{A}_{(g)}$	+	$2\text{B}_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_{(g)}$	+	$\text{D}_{(g)}$
n_0	2		2		0		0
n_r	x		2x		x		x
n_e	2 - x		2 - 2x		x		x

Per tant, els mols totals en l'equilibri es calculen segons l'expressió algebraica següent:

$$n_{\text{total}} = (2 - x) + (2 - 2x) + 2x = 4 - x$$

L'enunciat ens dona el valor de la pressió total en l'equilibri; per tant, podem calcular el nombre de mols totals en l'equilibri a partir de l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$pV = n_{\text{total}} RT \rightarrow n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT}$$

$$n_{\text{total}} = \frac{3 \text{ atm} \cdot 30 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 303 \text{ K}} = 3,62 \text{ mol}$$

Substituïm en l'expressió algebraica anterior:

$$3,62 = 4 - x$$

$$x = 0,38 \text{ mol}$$

Ara ja hem calculat totes les dades necessàries per obtenir el valor de les pressions parcials de cada gas en l'equilibri:

$$p_A = \chi_A \cdot p_{\text{total}} = \frac{2 - x}{4 - x} \cdot 3 \text{ atm} = \frac{1,62}{3,62} \cdot 3 \text{ atm} = 1,34 \text{ atm}$$

$$p_B = \chi_B \cdot p_{\text{total}} = \frac{2 - 2x}{4 - x} \cdot 3 \text{ atm} = \frac{1,24}{3,62} \cdot 3 \text{ atm} = 1,03 \text{ atm}$$

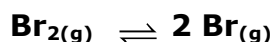
$$p_C = \chi_C \cdot p_{\text{total}} = \frac{x}{4 - x} \cdot 3 \text{ atm} = \frac{0,38}{3,62} \cdot 3 \text{ atm} = 0,315 \text{ atm}$$

$$p_D = \chi_D \cdot p_{\text{total}} = \frac{x}{4 - x} \cdot 3 \text{ atm} = \frac{0,38}{3,62} \cdot 3 \text{ atm} = 0,315 \text{ atm}$$

Si substituïm els valors de les pressions en l'expressió de la constant K_p , en trobem el valor:

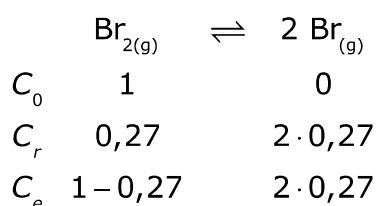
$$K_p = \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B^2} = \frac{(0,315 \text{ atm})^2}{(1,34 \text{ atm}) \cdot (1,03 \text{ atm})^2} = 0,0698 \text{ atm}^{-1}$$

6. Les molècules de brom es dissocien seguint la reacció d'equilibri següent:



El brom està dissociat un 27 % a 1 400 K. Si la pressió total és 0,1 atm, troba K_p i K_c .

En aquest cas, $\alpha = 0,27$. Escrivim la reacció d'equilibri:



El nombre de mols totals en l'equilibri és:

$$n_{total} = 1 - 0,27 + 2 \cdot 0,27 = 1,27$$

Calculem les pressions parcials:

$$p_{\text{Br}} = \chi_{\text{Br}} \cdot p_{total} = \frac{2 \cdot 0,27}{1,27} \cdot 0,1 \text{ atm} = 0,0425 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Br}_2} = \chi_{\text{Br}_2} \cdot p_{total} = \frac{1 - 0,27}{1,27} \cdot 0,1 \text{ atm} = 0,0575 \text{ atm}$$

Apliquem l'expressió de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{Br}}^2}{p_{\text{Br}_2}}$$

I substituint per les pressions en l'equilibri, trobem el valor de K_p :

$$K_p = \frac{(0,0425 \text{ atm})^2}{0,0575 \text{ atm}} = 0,0314 \text{ atm}$$

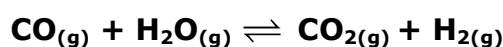
Ara podem trobar el valor de K_c aplicant l'expressió que relaciona K_p i K_c :

$$K_c = K_p (RT)^{-1}$$

$$K_c = 0,0314 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 1\,400 \text{ K})^{-1}$$

$$K_c = 2,735 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

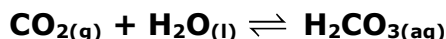
7. La reacció de conversió del monòxid de carboni en diòxid de carboni a 1 000 °C és:



Si volem eliminar CO per mitjà de la pressió, cal augmentar-la o disminuir-la?

En aquest cas, la pressió no afecta l'equilibri, ja que el nombre de mols de gas és igual en els reactius i en els productes. Per tant, no podem modificar l'equilibri amb la pressió.

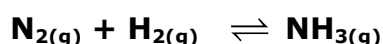
8. Dins una ampolla de cava es produeix la reacció d'e-quilibri següent:



Com explicaries el que succeeix en obrir l'ampolla?

En obrir l'ampolla de cava, disminueix la pressió a l'interior i, per tant, l'equilibri es desplaça per tal de contrarestar aquest efecte, és a dir, reacciona de manera que el nombre de mols gasosos augmenti, o sigui cap a la formació de reactius, cosa que fa que s'alliberi el gas del líquid.

9. Representeu gràficament l'evolució de la reacció següent:



Inicialment hi ha $[\text{N}_{2(g)}] = 2 \text{ M}$ i $[\text{H}_{2(g)}] = 2 \text{ M}$

$[\text{NH}_{3(g)}] = 0 \text{ M}$

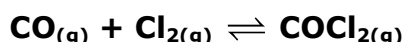
a) Si en l'equilibri s'augmenta la $[\text{NH}_{3(g)}]$, cap a on es desplaça la reacció? Representeu-ho gràficament.

En arribar a l'equilibri augmenta la concentració d'amoniac i per tant l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra (reactius), baixa la concentració d'amoniac i pugen les de nitrogen i hidrogen.

b) Si en l'equilibri s'augmenta la $[\text{H}_{2(g)}]$, cap a on es desplaça la reacció? Representeu-ho gràficament.

En arribar a l'equilibri augmenta la concentració d'hidrogen i per tant l'equilibri es desplaça cap a la dreta (productes), augmenta la concentració d'amoniac i baixen les de nitrogen i hidrogen.

10. El fosgen, del qual ja hem parlat, és una substància emprada en la fabricació de polímers. Es pot obtenir a partir de monòxid de carboni i de clor segons la reacció següent:



Una vegada assolit l'equilibri, transvasem la mescla gasosa a un recipient de menys volum i hi mantenim la temperatura. Variarà la constant d'equilibri en pressions (K_p)? Augmentarà el nombre de mols de fosgen? Justifica les respostes.

La constant d'equilibri de pressions d'una reacció només depèn de la temperatura. Per tant, la constant K_p no es modificarà encara que variï el volum, si mantenim la temperatura.

Si el volum es redueix augmenta la pressió total, varien les pressions parcials de cada component i la reacció deixa d'estar en equilibri. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha menys mols de gasos (coeficients estequiomètrics) per tornar a l'equilibri.

Reactius: 1 mol de CO + 1 mol de clor = 2 mols

Productes: 1 mol de fosgen = 1 mol

Per tornar a l'equilibri, la reacció es desplaçarà cap a la formació de producte (dreta), augmentant el nombre de mols de fosgen, disminuint el nombre de mols de clor i monòxid de carboni.

- 11. A 298,15 K, el tetraòxid de dinitrogen es descompon i forma diòxid de nitrogen segons la reacció següent:**



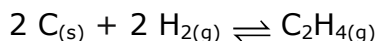
El $\text{NO}_{2(g)}$ té un efecte irritant en les mucoses respiratòries molt superior al del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$. Raona, considerant com afecta la temperatura en l'equilibri de descomposició del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, si és previsible que un boirum amb $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ i $\text{NO}_{2(g)}$ sigui més irritant a l'estiu que a l'hivern, o bé a l'inrevés.

Raonament del caràcter irritant del boirum d'òxids de nitrogen.

Atès q ue la reacció bidireccional escrita és endotèrmica (variació $H > 0$), en augmentar la temperatura s'afavorirà la formació de productes. Així doncs, com que en l'enunciat s'indica que el producte (NO_2) és més irritant que el reactiu (N_2O_4), caldrà esperar que un boirum de NO_2 i N_2O_4 sigui més irritant a l'estiu (equilibri més desplaçat cap a la formació de NO_2) que no pas a l'hivern.

- 12. En la reacció de formació de l'etilè en condicions estàndards (25 °C i 1 atm), $\Delta G^\circ = +68,12 \text{ kJ/mol}$. Calcula el valor de la constant d'equilibri en aquestes condicions.**

Escrivim la reacció d'equilibri:



D'acord amb l'expressió:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K$$

Aïllem la constant d'equilibri:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

L'energia lliure de Gibbs s'expressa en joules; així, doncs, $R = 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$.

$$\ln K = -\frac{68\,120 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}}$$

Per tant:

$$K = 1,15 \cdot 10^{-12}$$

Activitats finals

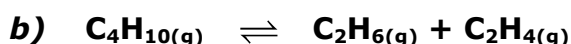
1. Escribe l'expressió de la constant d'equilibri de les reaccions següents i indica en quin sentit es desplaça l'equilibri.



$$K_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 3,29 \cdot 10^4$$

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} = 3,29 \cdot 10^4$$

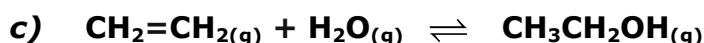
Està desplaçada cap als productes.



$$K_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 1,12 \cdot 10^{-9}$$

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_4\text{H}_{10}]} = 1,12 \cdot 10^{-9}$$

Està desplaçada cap als reactius.

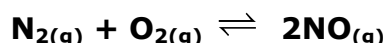


$$K_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 23,1$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{[\text{CH}_2=\text{CCH}_2][\text{H}_2\text{O}]} = 23,1$$

Està desplaçada cap als productes.

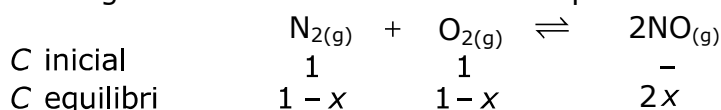
2. Encara ara, als motors dels automòbils es produeix la reacció següent:



que provoca contaminació atmosfèrica per òxids de nitrogen. La constant d'equilibri de concentracions d'aquesta reacció a una temperatura de 1100 K és $1,0 \cdot 10^{-5}$.

Si en un recipient tancat d'1,0 L de volum que està a una temperatura de 1100 K introduïm 1,0 mol de nitrogen i 1,0 mol d'oxigen, quants mols de monòxid de nitrogen hi haurà en el recipient quan la reacció assoleixi l'equilibri?

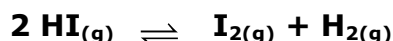
Plantejem les condicions inicials i d'equilibri de la reacció:



$$K_c = 10^{-5} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{[(2x/1)^2]}{[(1-x)/1][(1-x)/1]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2}, \quad x = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$$

Mols de NO a l'equilibri = $2x$ Mols de NO a l'equilibri. Per tant, tenim $3,2 \cdot 10^{-3}$ mols de NO. Si suposem que la x és petita s'arriba a la mateixa solució.

3. En escalfar el HI, es descompon segons la reacció:



A 448 °C un recipient tancat conté 0,38 mol de I₂, 0,081 mol de H₂ i 1,24 mol de HI en equilibri. En un altre recipient de 2 L de capacitat es posen 0,1 mol de H₂, 0,1 mol de I₂ i 0,2 mol de HI i es tanca fins a assolir la temperatura de 448 °C. Calcula les concentracions dels gasos en l'equilibri.

Escrivim la reacció d'equilibri i calculem el valor de K_c:

$$2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{I}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$$

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0,38)(0,081)}{(1,24)^2} = 0,02$$

Calculem el valor de Q_c per saber en quin sentit evolucionarà l'equilibri:

$$Q_c = \frac{\left(\frac{0,1}{2}\right)\left(\frac{0,1}{2}\right)}{\left(\frac{0,2}{2}\right)^2} = 0,25$$

Com que Q_c > K_c, la reacció d'equilibri es desplaça cap a la formació de reactius.

	$2 \text{HI}_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_{2(g)}$	+	$\text{H}_{2(g)}$
C inicial	0,1 M		0,05 M		0,05 M
C que reacciona	2x		x		x
C equilibri	0,1 + 2x		0,05 - x		0,05 - x

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}_2]} = \frac{(0,05 - x)^2}{(0,1 + 2x)^2} = 0,02$$

$$0,92x^2 - 0,108x + 2,3 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\begin{cases} x_1 = 0,089 \\ x_2 = 0,028 \end{cases}$$

La primera solució no és vàlida, ja que no té sentit químic. Per tant, les concentracions en equilibri són:

$$[\text{HI}] = 0,1 + 2x = 0,156 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 0,05 - x = 0,022 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,05 - x = 0,022 \text{ M}$$

4. Digues si les afirmacions següents són certes o falses:

- a) Un valor negatiu de la constant d'equilibri significa que l'equilibri està desplaçat cap a la formació de reactius.

Falsa. La constant d'equilibri no pot tenir valor negatiu.

- b) Com que la temperatura no és present en l'expressió de la constant d'equilibri, no hi influeix.

Falsa. La constant d'equilibri depèn de la temperatura i té un valor determinat per a cada temperatura.

- c) Les condicions d'equilibri varien segons si considerem la reacció directa o la inversa.

Falsa. Les condicions d'equilibri són úniques i independents de com s'hagi assolit l'equilibri.

- d) Els catalitzadors augmenten la constant d'equilibri.

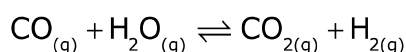
Falsa. Els catalitzadors no influeixen en el valor de la constant d'equilibri.

- e) L'equilibri és una situació d'estancament.

Falsa. L'equilibri és dinàmic.

5. A 1 000 °C la constant d'equilibri de la reacció entre el monòxid de carboni i l'aigua gasosa per formar diòxid de carboni i hidrogen val 0,62. Un recipient tancat conté inicialment 0,01 mol CO, 0,50 mol H₂O, 0,30 mol CO₂ i 0,10 mol H₂. El sistema s'escalfa fins a 1 000 °C. Calcula la quantitat de cada espècie química present en l'equilibri.

Escrivim la reacció d'equilibri i l'expressió de K_c :



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 0,62$$

Calculem el valor de Q_c per saber en quin sentit evolucionarà l'equilibri:

$$Q_c = \frac{(0,30)(0,10)}{(0,01)(0,50)} = 6$$

Com que $Q_c > K_c$, la reacció d'equilibri es desplaça cap a la formació de reactius.

	$\text{CO}_{(g)}$		$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$		$\text{CO}_{2(g)}$		$\text{H}_{2(g)}$
C inicial	$\frac{0,01}{v}$	+	$\frac{0,50}{v}$	$\rightleftharpoons$	$\frac{0,30}{v}$	+	$\frac{0,10}{v}$
C que reacciona	x		x		x		x
C equilibri	$\frac{0,01+x}{v}$		$\frac{0,50+x}{v}$		$\frac{0,30-x}{v}$		$\frac{0,10-x}{v}$

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,30-x}{V}\right)\left(\frac{0,10-x}{V}\right)}{\left(\frac{0,01-x}{V}\right)\left(\frac{0,50-x}{V}\right)} = 0,62$$

$$0,38x^2 - 0,7162x + 0,0269 = 0$$

$$\begin{cases} x_1 = 1,8464 \\ x_2 = 0,0383 \end{cases}$$

La primera solució no és vàlida, ja que no té sentit químic. Per tant, els mols de cada espècie en l'equilibri són:

$$0,01 + x = 0,0483 \text{ mol CO}$$

$$0,50 + x = 0,5383 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$0,30 - x = 0,2617 \text{ mol CO}_2$$

$$0,10 - x = 0,0617 \text{ mol H}_2$$

6. **Per a una constant d'equilibri qualsevol, cap a quin sentit es desplaçarà l'equilibri si la concentració dels productes supera la concentració d'aquests productes en l'equilibri i la de reactants és inferior a les seves concentracions en l'equilibri?**

L'equilibri es desplaçarà cap a la formació de reactius, ja que tindrem un valor de $Q_c > K_c$; aleshores, per assolir l'equilibri han de reaccionar els productes per obtenir més reactius.

7. **Quina diferència hi ha entre Q_c i K_c ?**

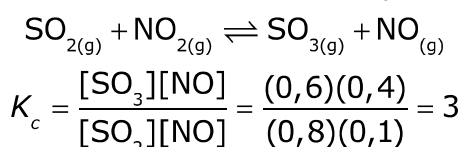
Q_c no és una constant i en la seva expressió no hi figuren les concentracions en l'equilibri.

8. **Quan coincideixen els valors de les constants d'equilibri K_c i K_p ?**

Quan no hi ha increment en el nombre de mols gasosos d'una reacció, és a dir, quan el nombre de mols gasosos de reactius és igual al nombre de mols gasosos de productes.

9. **En reaccionar el diòxid de sofre amb el diòxid de nitrogen, s'obté triòxid de sofre i monòxid de nitrogen. Un recipient d'1 L conté en equilibri 0,8 mol SO_2 , 0,1 mol NO_2 , 0,6 mol SO_3 i 0,4 mol NO . Calcula els mols de NO que cal afegir al recipient perquè la concentració de NO_2 sigui de $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, si la temperatura es manté constant. Tots els compostos són gasos.**

Escrivim la reacció d'equilibri i calculem el valor de K_c :



Tot seguit escrivim la situació que ens descriu el problema:

	$\text{SO}_{2(g)}$	+	$\text{N}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_{3(g)}$	+	$\text{NO}_{(g)}$
C inicial	0,8		0,1		0,6		$0,4 + y$
C que reacciona	x		$x = 0,2$		x		x
C equilibri	1		0,3		0,4		$0,2 + y$

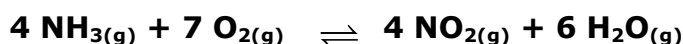
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}]} = \frac{(0,4)(0,2 + y)}{(1)(0,3)} = 3$$

Resolent l'equació resultant obtenim que $y = 2,05$; per tant, hem d'afegir 2,05 mol de monòxid de nitrogen.

10. Si coneixem les constants d'equilibri següents:



calcula la constant d'equilibri de la reacció següent:



a) $K_3 = K_1 K_2$

b) $K_3 = K_1 K_2^2$

c) $K_3 = \frac{K_1}{2 K_2}$

d) $K_3 = \frac{K_1}{K_2^2}$

e) $K_3 = K_1^2 K_2$

f) $K_3 = 3 K_1 K_2$

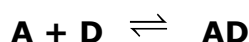
Combinem les equacions de manera que obtinguem l'equació de la reacció de la qual hem d'esbrinar la constant d'equilibri:

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} & \rightleftharpoons & 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad K_1 \\ [2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}] \cdot 2 & & K'_2 \\ \hline 4 \text{NH}_{3(g)} + 7 \text{O}_{2(g)} & \rightleftharpoons & 4 \text{NO}_{2(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad K_3 \end{array}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}; \quad K'_2 = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{NO}]^4[\text{O}_2]^2}$$

És a dir, $K'_2 = K_2^2$ i, per tant, $K_3 = K_1 K_2^2$ i la resposta correcta és la b).

11. Per sintetitzar un compost orgànic AD es necessita elevar la temperatura fins a 300 °C. Una vegada assolit l'equilibri, la mescla té 3 atm de pressió. Si la fracció molar del compost AD és 0,2 i la de la substància D és 0,57, determina el valor de K_p si la reacció és la següent:



Escrivim l'expressió de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{AD}}}{p_{\text{A}} \cdot p_{\text{D}}}$$

Calculem el valor de la fracció molar de A:

$$x_A + 1 - 0,2 - 0,57 = 0,23$$

Calculem les pressions parcials:

$$p_A = \chi_A \cdot p_{total} = 0,23 \cdot 3 \text{ atm} = 0,69 \text{ atm}$$

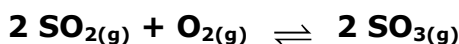
$$p_D = \chi_D \cdot p_{total} = 0,57 \cdot 3 \text{ atm} = 1,71 \text{ atm}$$

$$p_{AD} = \chi_{AD} \cdot p_{total} = 0,2 \cdot 3 \text{ atm} = 0,6 \text{ atm}$$

Finalment substituïm valors en l'expressió de K_p :

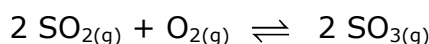
$$K_p = \frac{p_{AD}}{p_A \cdot p_D} = \frac{(0,6 \text{ atm})}{(0,69 \text{ atm}) \cdot (1,71 \text{ atm})} = 0,5 \text{ atm}^{-1}$$

- 12. A 600 °C un recipient de 1 000 mL conté una mescla gasosa en equilibri formada per 0,8480 g de triòxid de sofre, 0,2048 g de diòxid de sofre i 0,0512 g d'oxigen. Calcula les constants d'equilibri K_c i K_p del procés:**



a la temperatura esmentada.

Escrivim la reacció d'equilibri i l'expressió de K_c :



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

A partir de les dades que ens dóna el problema podem calcular les concentracions en equilibri:

$$[\text{SO}_3] = \frac{0,8480 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{80 \text{ g}} = 0,0106 \text{ N}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{0,2048 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{64 \text{ g}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{0,0512 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Finalment, substituïm valors en l'expressió de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0,0106)^2}{(3,2 \cdot 10^{-3})^2(1,6 \cdot 10^{-3})}$$

$$K_c = 6\,858 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}$$

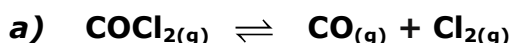
Per acabar calculem el valor de K_p :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 6\,858 \text{ L/mol} \cdot (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \cdot 873 \text{ K})^{-1}$$

$$K_p = 95,8 \text{ atm}^{-1}$$

- 13. Troba el valor de K_p per a les reaccions següents:**

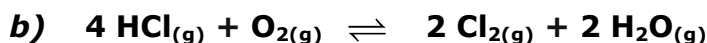


$$K_c = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L (27 °C)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 300 \text{ K})^1$$

$$K_p = 0,069 \text{ atm}$$



$$K_c = 4,38 \cdot 10^4 (\text{mol/L})^{-1} (340 \text{ °C})$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

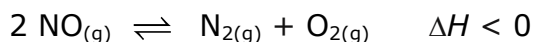
$$K_p = 4,38 \cdot 10^4 \text{ L/mol} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 613 \text{ K})^{-1}$$

$$K_p = 871,4 \text{ atm}^{-1}$$

14. El monòxid de nitrogen gasós es descompon en nitrogen i oxigen en un procés exotèrmic. Explica raonadament:

a) Si una disminució de la temperatura afavoreix la descomposició del NO.

Escrivim la reacció d'equilibri:

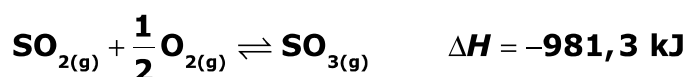


Una disminució de la temperatura afavoreix la descomposició del NO, ja que l'equilibri es desplaça en el sentit exotèrmic i, per tant, cap a la formació de productes.

b) La influència de la disminució de volum sobre aquest equilibri.

Una disminució del volum implica un augment de la pressió, però en aquesta reacció no hi ha variació en el nombre de mols gasosos; per tant, l'equilibri no es veu afectat per la variació de la pressió.

15. En un recipient a volum constant té lloc l'equilibri següent:

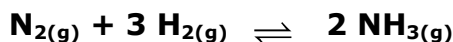


Explica raonadament quatre maneres diferents d'incrementar la quantitat de SO₃.

Es pot aconseguir desplaçar l'equilibri cap a la formació de productes de les maneres següents:

- Disminuint la temperatura, ja que l'equilibri es desplaça en el sentit exotèrmic.
- Augmentant la concentració del diòxid de sofre, que en ser un reactiu, desplaça l'equilibri cap a la formació de productes.
- Augmentant la concentració d'oxigen, per la mateixa raó que en l'apartat b).
- Disminuint la concentració de triòxid de sofre, ja que és un producte i, així, l'equilibri es desplaça cap a la dreta.
- També es pot aconseguir introduint un gas inert en el recipient, ja que implica un augment de la pressió i l'equilibri es desplaça cap al sentit on hi ha menys mols de gasos, en aquest cas, cap a la formació de productes.

16. A 750 K, un litre d'una mescla de NH_3 , N_2 i H_2 en equilibri es compon d'1,20 mol H_2 , 1 mol N_2 i 0,329 mol NH_3 . L'equilibri és:



- a) **Calcula la constant d'equilibri K_c i les pressions parcials dels gasos en l'equilibri.**

Escrivim la reacció d'equilibri i l'expressió de K_c :

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

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

Tot seguit calculem el valor de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,329)^2}{(1)(1,20)^3} = 0,0626 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-2}$$

Per calcular les pressions parcials de cada gas en l'equilibri, necessitem conèixer la pressió total:

$$n_{\text{total}} = 1,20 + 1 + 0,329 = 2,529 \text{ mol}$$

Apliquem l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$p_{\text{total}} V = n_{\text{total}} RT$$

$$p_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{2,529 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 750 \text{ K}}{1 \text{ L}}$$

$$p_{\text{total}} = 155,53 \text{ atm}$$

Calculem les pressions parcials:

$$p(\text{N}_2) = \chi(\text{N}_2) \cdot p_{\text{total}} = \frac{1}{2,529} \cdot 155,53 \text{ atm} = 61,5 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = \chi(\text{H}_2) \cdot p_{\text{total}} = \frac{1,20}{2,529} \cdot 155,53 \text{ atm} = 73,8 \text{ atm}$$

$$p(\text{NH}_3) = \chi(\text{NH}_3) \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,329}{2,529} \cdot 155,53 \text{ atm} = 20,2 \text{ atm}$$

- b) **Si la variació d'entalpia corresponent al procés és $-92,4 \text{ kJ}$, indica en quin sentit es desplaça l'equilibri si la temperatura augmenta fins a 1373 K .**



Si la temperatura augmenta, l'equilibri es desplaça en el sentit endotèrmic, és a dir, cap a la formació de reactius.

17. **Què és el grau de dissociació? Quins valors numèrics pot tenir?**

El grau de dissociació és el tant per 1 que reacciona (que es dissocia). Els valors que pot tenir estan compresos entre $0 < \alpha < 1$.

18. El N_2O_4 es dissocia segons l'equilibri: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

Si inicialment tenim 42 g de N_2O_4 i en l'equilibri tenim 18,35 L a 50 °C i a una pressió de 710 mmHg, calcula:

a) El grau de dissociació del N_2O_4 .

Calculem els mols de N_2O_4 a l'inici de la reacció:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{42 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0,46 \text{ mol}$$

Calculem els mols totals ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) que tenim en l'equilibri aplicant l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$p_{\text{total}} V = n_{\text{total}} R T$$

$$n_{\text{total}} = \frac{p_{\text{total}} V}{RT} = \frac{\frac{710}{760} \text{ atm} \cdot 18,35 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 323 \text{ K}}$$

$$n_{\text{total}} = 0,647 \text{ mol}$$

Escrivim l'equació d'equilibri:

	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_{2(g)}$
<i>n</i> inicial	<i>n</i>		–
<i>n</i> que reacciona	<i>nα</i>		<i>2nα</i>
<i>n</i> equilibri	<i>n(1 – α)</i>		<i>2nα</i>

Per tant:

$$n_{\text{total}} = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$$

$$0,647 = 0,46(1 + \alpha)$$

$$\alpha = 0,4$$

b) La constant d'equilibri K_p .

Escrivim l'expressió de K_p i l'expresssem en funció del grau de dissociació:

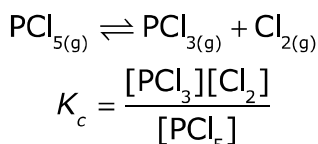
$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{\chi^2(\text{NO}_2) \cdot p_{\text{total}}^2}{\chi(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p_{\text{total}}} = \frac{\left[\frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} \right]^\alpha \cdot p_{\text{total}}}{\frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)}}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \cdot p_{\text{total}} = \frac{4\alpha^2 \cdot p_{\text{total}}}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p_{\text{total}}$$

$$K_p = \frac{4(0,4)^2}{1 - 0,4^2} \cdot \frac{710}{760} = 0,712 \text{ atm}$$

19. El grau de dissociació de la reacció de descomposició del pentaclorur de fòsfor en triclorur de fòsfor i clor és 0,5 a 473 K. Quina és la constant d'equilibri si la concentració inicial de PCl_5 és $0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Escrivim la reacció d'equilibri i l'expressió de K_c :



Tot seguit escrivim la situació que ens descriu el problema:

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	Cl_2
C inicial	c		–		–
C que reacciona	c α		c α		c α
C equilibri	c(1 – α)		c α		c α

Substituïm els valors en l'expressió de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$K_c = \frac{0,015 \cdot 0,5^2}{1 - 0,5} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

20 . El diòxid de nitrogen és un gas contaminant de les zones urbanes. En un reactor tancat de 5,0 L de capacitat escalfem una mostra de diòxid de nitrogen fins a una temperatura constant de 327 °C i es produeix la reacció següent: $2 \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$

Un cop arribem a l'equilibri, analitzem la mescla gasosa i trobem que conté 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO i 0,32 g de O_2 .

Dades: Masses atòmiques relatives: N = 14,0; O = 16,0. Constant universal dels gasos ideals: $R=0,082 \text{ atmL K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

a) Calculeu K_c i K_p de la reacció anterior a 327 °C.

Calculem les masses moleculars de cada compost:

- Massa molar $\text{NO}_2 = 14 + (2 \times 16) = 46 \text{ g/mol}$
- Massa molar $\text{NO} = 14 + 16 = 30 \text{ g/mol}$
- Massa molar $\text{O}_2 = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$

i el mols en equilibri de cada compost:

- $\text{NO}_2 = 3,45 \text{ g NO}_2 \times (1 \text{ mol NO}_2 / 46 \text{ g NO}_2) = 0,075 \text{ mols en equilibri}$
- $\text{NO} = 0,60 \text{ g NO} \times (1 \text{ mol NO} / 30 \text{ g NO}) = 0,020 \text{ mols en equilibri}$
- $\text{O}_2 = 0,32 \text{ g O}_2 \times (1 \text{ mol O}_2 / 32 \text{ g O}_2) = 0,010 \text{ mols en equilibri}$

Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost ($V=5,0 \text{ L}$);

- $[\text{NO}_2] = 0,075 / 5,0 = 0,015 \text{ M}$
- $[\text{NO}] = 0,020 / 5,0 = 0,004 \text{ M}$
- $[\text{O}_2] = 0,010 / 5,0 = 0,002 \text{ M}$

Constant d'equilibri en concentracions:

$$K_c = ([\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2]) / [\text{NO}_2]^2 = (0,004 \times 0,002) / (0,015)^2 ; K_c = 1,42 \times 10^{-4}$$

Constant d'equilibri en pressions, K_p : $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$ [0,1 p]

On: $\Delta v = \text{mols productes (gasosos)} - \text{mols reactius (gasosos)} = (2+1) - (2) = 1$,

$T = 327 + 273 = 600 \text{ K}$, i per tant:

$$K_p = 1,42 \times 10^{-4} (0,082 \times 600) ; K_p = 7,0 \times 10^{-3}$$

b) Aconseguiríem produir més monòxid de nitrogen si afegim un catalitzador a la mescla gasosa en equilibri? I si augmentem el volum del recipient?

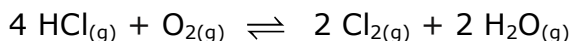
Un catalitzador modifica la cinètica de la reacció (velocitat), però no altera la constant d'equilibri de la reacció, és a dir, en afegir el catalitzador, les concentracions dels compostos (reactius i productes) no s'alteren. Per tant no produiríem més monòxid de nitrogen (NO).

En augmentar el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha més mols de gasos (coeficients estequiomètrics) per tornar a una nova situació d'equilibri. Mols de gasos reactius = 2 Mols de gasos productes = 2 + 1. Per tant, la reacció es desplaçarà cap a la dreta, és a dir, es fabricarà més monòxid de nitrogen (NO).

21. A 400 °C, el clorur d'hidrogen reacciona en fase gasosa amb l'oxigen, i s'obté clor i vapor d'aigua. La reacció assoleix l'estat d'equilibri. Justifica en quin sentit es desplaça l'equilibri quan:

a) Se'n disminueix la pressió total.

Escrivim la reacció d'equilibri:



Si disminuïm la pressió, l'equilibri es desplaça en el sentit de formació de més mols gasosos, és a dir, cap a la formació de reactius.

b) S'hi afegeix argó mantenint el volum constant.

L'argó no intervé en l'equilibri, però augmenta la pressió del sistema; per tant, l'equilibri es desplaça en el sentit de formació de menys mols de gasos, és a dir, cap a la formació de productes.

c) S'hi afegeix clor mantenint el volum constant.

Si augmentem la concentració de clor, l'equilibri es desplaça cap a la formació de reactius.

23. La formació del iodur d'hidrogen gasós es produeix a 448 °C segons la reacció:



Un recipient tancat d'un litre conté inicialment una barreja amb 0,50 mols de iode, 0,50 mols d'hidrogen i 1,00 mol de iodur d'hidrogen, a la temperatura de 448 °C.

- a) Justifiqueu, fent els càlculs necessaris, que la reacció no està en equilibri i indiqueu en quin sentit es desplaçarà la reacció.

Calculem les concentracions molars:

$$[\text{I}_2] = 0,5 \text{ M} \quad [\text{H}_2] = 0,5 \text{ M} \quad [\text{HI}] = 1 \text{ M}$$

El quocient de reacció és:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{1}{(0,5)(0,5)} = 4$$

$K_c = 50$ i $Q_c = 4$. Q_c és més petit que K_c . Per tant, la concentració de productes està per sota de la que tindria en l'equilibri; així doncs, la reacció es desplaçarà cap a la formació de més productes, és a dir, cap a la dreta.

- b) Calculeu el nombre de mols de iode, hidrogen i iodur d'hidrogen que hi haurà en el recipient quan s'arribi a l'equilibri.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}$$

$$50 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{(1+x)^2}{(0,5-x)(0,5-x)}$$

$$[\text{HI}] = 1,314 \text{ M} \quad [\text{I}_2] = 0,186 \text{ M} \quad [\text{H}_2] = 0,186 \text{ M}$$

Nota: La solució del llibre de l'alumne no és correcta. Cal prendre com a definitiva, doncs, la que oferim al Solucionari.

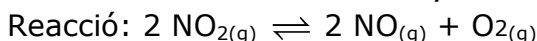
24. El diòxid de nitrogen és un gas contaminant de les zones urbanes que es forma com a subproducte en els processos de combustió a temperatures elevades. En un reactor tancat de 5,0 L de capacitat, escalfem una mostra de diòxid de nitrogen fins a una temperatura constant de 327 °C i es produeix la reacció següent:



Un cop arribem a l'equilibri, analitzem la mescla gasosa i trobem que conté 3,45 g de NO₂, 0,60 g de NO i 0,32 g de O₂.

Dades: masses atòmiques relatives: N = 14,0; O = 16,0. Constant universal dels gasos ideals: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- a) Calculeu la constant d'equilibri en concentracions, K_c , i la constant d'equilibri en pressions, K_p , de la reacció anterior a 327 °C.



Calculem les masses moleculars i els mols en equilibri de cada compost:

- Massa molar NO₂ = 14 + (2 · 16) = 46 g/mol
- Massa molar NO = 14 + 16 = 30 g/mol
- Massa molar O₂ = 2 · 16 = 32 g/mol
- Mols en equilibri NO₂ = 3,45 g NO₂ · (1 mol NO₂ / 46 g NO₂) = 0,075
- Mols en equilibri NO = 0,60 g NO · (1 mol NO / 30 g NO) = 0,020
- Mols en equilibri O₂ = 0,32 g O₂ · (1 mol O₂ / 32 g O₂) = 0,010

Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost (V = 5,0 L):

- [NO₂] = 0,075/5,0 = 0,015 M
- [NO] = 0,020/5,0 = 0,004 M
- [O₂] = 0,010/5,0 = 0,002 M

Constant d'equilibri en concentracions: $K_c = ([\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] / [\text{NO}_2]^2)$

$$K_c = (0,004^2 \cdot 0,002) / (0,015)^2$$

$$K_c = 1,42 \cdot 10^{-4}$$

Constant d'equilibri en pressions, K_p : $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$, on:

$$\Delta v = \text{mols productes (gasosos)} - \text{mols reactius (gasosos)} = (2+1) - (2) = 1$$

$$T = 327 + 273 = 600 \text{ K}$$

$$K_p = 1,42 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot 600)^1$$

$$K_p = 7,0 \cdot 10^{-3}$$

- b) Aconseguiríem produir més monòxid de nitrogen si afegim un catalitzador a la mescla gasosa en equilibri? I si augmentem el volum del recipient? Expliqueu raonadament les respostes.**

Un catalitzador modifica la cinètica de la reacció (velocitat) però no altera la constant d'equilibri de la reacció. En afegir el catalitzador, les concentracions dels compostos (reactius i productes) no s'alteren. Per tant, no produiríem més monòxid de nitrogen (NO).

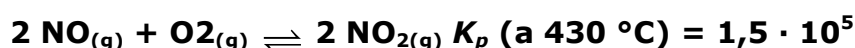
En augmentar el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha més mols de gasos (*coeficients estequiomètrics*) per tornar a una nova situació d'equilibri.

Mols de gasos reactius = 2

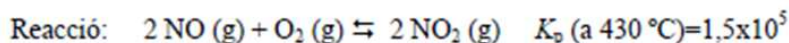
Mols de gasos productes = 2 + 1

Per tant, la reacció es desplaçarà cap a la dreta, és a dir, es fabricarà més monòxid de nitrogen (NO).

- 25. El monòxid de nitrogen és el producte de la reacció entre el nitrogen i l'oxigen atmosfèrics que té lloc als cotxes, ateses les temperatures elevades que s'hi assoleixen. Aquest òxid s'allibera a l'atmosfera i ràpidament s'oxida a diòxid de nitrogen, segons el procés següent:**



- a) Fem un experiment en un recipient tancat, a volum constant i a la temperatura de 430°C , introduint NO, O_2 i NO_2 fins que la pressió parcial de cada gas és $2,1 \cdot 10^{-3}$ bar, $1,1 \cdot 10^{-2}$ bar i $1,4 \cdot 10^{-1}$ bar, respectivament. Justifiqueu, a partir dels càlculs necessaris, per què la reacció química no està en equilibri. La pressió parcial del NO_2 serà més alta o més baixa quan la reacció assoleixi l'equilibri? Justifiqueu la resposta.**



Dades de les pressions parcials:

$$p_{(\text{NO})} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ bar}$$

$$p_{(\text{O}_2)} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$p_{(\text{NO}_2)} = 1,40 \times 10^{-1} \text{ bar}$$

Calculem el valor de Q_p amb les dades que ens donen de les pressions parcials:

$$Q_p = \frac{[p_{(\text{NO}_2)}]^2}{[p_{(\text{NO})}]^2 [p_{(\text{O}_2)}]}$$

$$Q_p = \frac{[(1,40 \times 10^{-1})^2]}{[(2,1 \times 10^{-3})^2 (1,10 \times 10^{-2})]}$$

$$Q_p = 4,0 \times 10^5$$

Comparem Q_p i K_p :

$$Q_p \neq K_p \Rightarrow \text{La reacció no està en equilibri}$$

Desplaçament de l'equilibri:

Si comparem la Q_p amb la K_p veiem que: $Q_p > K_p$

La reacció s'ha de desplaçar cap a la formació de reactius (esquerra).

D'aquesta manera la pressió parcial dels reactius (NO i O_2) augmentaran i la del producte (NO_2) disminuirà, aconseguint que la Q_p disminueixi fins a tenir el valor de K_p i arribant a un nou equilibri.

Quan la reacció assoleix l'equilibri, la pressió parcial del NO_2 serà més baixa.

- b) Determinem la constant d'equilibri en pressions, K_p , de la reacció anterior per a diferents temperatures i obtenim les dades següents:**

Temperatura (K)	600	700	800	900	1 000
Constant d'equilibri (K_p)	138	5,12	0,436	0,0626	0,0130

Taula 4.2.

La reacció d'oxidació del NO a NO_2 és exotèrmica o endotèrmica? Per afavorir l'oxidació del NO a NO_2 , a una temperatura determinada, és preferible fer l'experiment en un reactor tancat de 10 L o de 100 L?

Justifiqueu les respostes.

Dada: suposeu que 1 bar de pressió és aproximadament igual a 1 atm.

Una reacció és exotèrmica quan desprèn calor en la reacció de formació dels productes, i és endotèrmica quan n'absorbeix.

Analitzant les dades de la taula, observem que a mesura que la temperatura augmenta (subministrem més calor) la constant d'equilibri, K_p , disminueix; això ens indica que la reacció a temperatures altes està menys desplaçada cap a la formació de productes (o més desplaçada cap als reactius).

Això vol dir que en subministrar calor la reacció s'està desplaçant cap a la formació de reactius (esquerra).

Reacció exotèrmica: és millor fer l'experiment en un reactor de 10 L o de 100 L?

Si el volum augmenta (de 10 L a 100 L) estem disminuint la pressió. Una disminució de pressió del sistema desplaça l'equilibri cap a on hi ha més mols de gasos (coeficients estequiomètrics).

Mol de gasos:

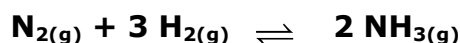
Reactius = 2 + 1

Productes = 2

La reacció es desplaça cap als reactius.

Per tant, millor a 10 L per eliminar el NO .

26. L'amoníac és un dels compostos de producció industrial més elevada. Es pot obtenir a partir de la reacció del nitrogen amb l'hidrogen segons la següent equació:



Amb l'ajut de la figura, contesteu les qüestions.

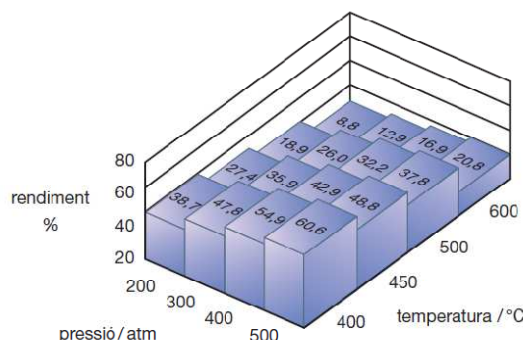


Fig. 4.8. Rendiment de la reacció de formació de l'amoníac en funció de la pressió i la temperatura.

- a) Deduiu, i raoneu, si la reacció serà exotèrmica o endotèrmica.

Aplicant la fórmula $\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r$

ΔS°_r és negativa. El procés és entròpicament desfavorable, passa de 4 molècules de gas a dues molècules de gas i, per tant, és un procés clarament d'ordenació.

Si la reacció es produeix en determinades circumstàncies, ΔH°_r ha de ser negatiu i, per tant, la reacció és exotèrmica.

Si no ho fos, el procés no es produiria mai, ΔG°_r sempre seria positiu.

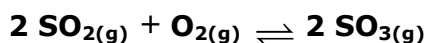
- b) En quines condicions de pressió es pot obtenir un rendiment més alt de la reacció? Expliqueu els fonaments teòrics que justifiquen la vostra resposta.

Si s'observa la figura, el màxim rendiment s'obté a temperatures (relativament baixes). A temperatures més baixes hi ha problemes de velocitat de reacció i a pressions altes:

Temperatures baixes: Com que la reacció és exotèrmica, si es disminueix la temperatura s'afavoreix el sentit exotèrmic i, per tant, *augmenta el rendiment*.

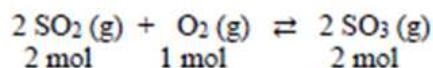
Pressions altes: Si s'augmenta la pressió, l'equilibri tendeix a desplaçar-se cap a produir menys pressió, és a dir, cap a menys mols, que és cap a la producció de productes. *Augmenta el rendiment*.

27. Quan es produeix la pluja àcida, un dels passos intermedis de formació d'àcid sulfúric a l'atmosfera és la reacció entre el diòxid de sofre i l'oxigen, que genera triòxid de sofre. La reacció ajustada és la següent:



La reacció és exotèrmica i la constant d'equilibri en pressions a 500 K és $K_p = 2,5 \cdot 10^{10}$.

- a) Un recipient tancat de 10 L a 500 K conté 2,0 mol de diòxid de sofre, 1,0 mol d'oxigen i 2,0 mol de triòxid de sofre. Expliqueu justificadament si la mescla gasosa es troba en equilibri i com evolucionarà amb el temps.



Càlcul de la Q_c :

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]_0^2}{([\text{O}_2]_0 [\text{SO}_2]_0^2)}$$

$$Q_c = \frac{(2/10)^2}{((2/10)^2 (1/10))} = 10$$

Càlcul de la K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad K_c = K_p / (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = n_{(\text{gasos productes})} - n_{(\text{gasos reactius})} = (2) - (2+1) = -1$$

$$K_c = 2,5 \cdot 10^{10} / (0,082 \times 500)^{-1}$$

$$K_c = 1,025 \times 10^{12}$$

Comparació Q_c i K_c :

$$Q_c = 10 < K_c = 1,025 \times 10^{12}$$

$$Q_c < K_c$$

No es troba a l'equilibri, i evoluciona cap a la formació de producte per igualar la Q_c amb la K_c .

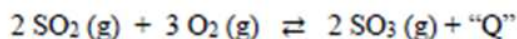
- També es podria argumentar a partir de $Q_p < K_p$.

- b) Quins efectes tindrà una disminució de la temperatura en l'equilibri i en la constant d'equilibri K_p ? I una disminució de la pressió total?

Dada: constant universal dels gasos ideals: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Disminució de la temperatura.

Com que la reacció és exotèrmica, una disminució de la temperatura fa desplaçar l'equilibri cap a la formació de producte.



$\downarrow T \Rightarrow \downarrow Q$. Segons Le Châtelier: $\uparrow Q \Rightarrow \rightarrow$ formació de producte.

D'altra banda, K_p augmenta en disminuir T ja que la reacció és exotèrmica. S'ha de recordar que la constant d'equilibri només depèn de T .

Disminució de la pressió.

Segons Le Châtelier: $\downarrow P \Rightarrow$ es desplaça cap a on hi ha més mols de gas
 $\Rightarrow$ formació de reactius.

La K_p no varia amb la pressió ja que només depèn de la temperatura.

28. La molècula d' α -d-glucopiranososa es transforma en el seu isòmer β -d-glucopiranososa, en dissolució aquosa i a 20 °C. Aquest procés es coneix amb el nom de *mutarotació*:

$$\Delta H^\circ \text{ (a 20 °C)} = -1,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Una solució conté en equilibri un 34% en massa d' α -d-glucopiranososa i un 66% en massa de β -d-glucopiranososa, a 20 °C. Quin valor té la constant d'equilibri en concentracions, K_c , de la reacció de mutarotació de l' α -d-glucopiranososa a 20 °C?

Dades: la massa molecular relativa tant del compost α -d-glucopiranososa com del compost β -d-glucopiranososa és 180.

Reacció: α -d-glucopiranososa $\rightleftharpoons$ β -d-glucopiranososa

La constant d'equilibri a 20 °C és:

$$K_c = [\alpha\text{-d-glucopiranososa}] / [\beta\text{-d-glucopiranososa}] \quad K_c = (\text{mols de } \alpha\text{-d-glucopiranososa} / V) / ([\beta\text{-d-glucopiranososa} / V])$$

El volum no afecta. Podem calcular la K_c amb el nombre de mols.

De 100 g de mescla tenim, en equilibri: 34 g de α -d-glucopiranososa i 66 g β -d-glucopiranososa.

$$\text{mols de } \alpha\text{-d-glucopiranososa} = (66 \text{ g}) / (180 \text{ g/mol}) = 0,3666$$

$$\text{mols de } \beta\text{-d-glucopiranososa} = (34 \text{ g}) / (180 \text{ g/mol}) = 0,1888$$

$$K_c = (0,3666) / (0,1888)$$

$$K_c = 1,94$$

- 2 . El monòxid de nitrogen és un contaminant que es genera, a vegades, com a subproducte en un reactor químic. Una manera d'eliminar-lo consisteix a fer-lo reaccionar amb hidrogen segons l'equació següent:



- a) Introduïm 1,0 mol de monòxid de nitrogen i 1,0 mol d'hidrogen en un recipient de 10 L i l'escalfem fins a una temperatura de 800 K. Quan la reacció assoleix l'equilibri, comprovem que la mescla conté 0,3 mol de nitrogen, a més de monòxid de nitrogen, hidrogen i aigua. Calculeu les concentracions dels quatre gasos en l'equilibri i la constant d'equilibri en concentracions, K_c , a 800 K.



Inicial	1,0	1,0		
Equilibri	1,0 - 2x	1,0 - 2x	x	2x

$$\begin{aligned} \text{Dades en equilibri:} \\ \text{mol de N}_2 = 0,3 \\ \Rightarrow x = 0,3 \end{aligned}$$

Mols en equilibri:

$$n(\text{NO}) = 1,0 - 2x = 1,0 - (2 \times 0,3) = 0,4$$

$$n(\text{H}_2) = 1,0 - 2x = 1,0 - (2 \times 0,3) = 0,4$$

$$n(\text{N}_2) = x = 0,3$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2x = 2 \times 0,3 = 0,6$$

Concentracions en equilibri:

$$\text{Volum} = 10 \text{ L}$$

$$[\text{NO}] = 0,4 / 10 \quad \Rightarrow \quad [\text{NO}] = 0,04 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,4 / 10 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_2] = 0,04 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = 0,3 / 10 \quad \Rightarrow \quad [\text{N}_2] = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,6 / 10 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,06 \text{ M}$$

Constant d'equilibri en concentracions:

$$K_c = ([\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2) / ([\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2)$$

Substituïm:

$$K_c = [(0,03) \times (0,06)^2] / [(0,04)^2 (0,04)^2]$$

$$\Rightarrow K_c = 42,2$$

- b) L'objectiu d'una empresa química és eliminar el monòxid de nitrogen produït en un reactor mitjançant la reacció descrita amb hidrogen. És millor que faci aquesta reacció a temperatura alta o baixa? És millor que la faci a pressió alta o baixa? Justifiqueu les respostes.**

Si volem eliminar el NO generat en un reactor químic mitjançant la reacció amb H_2 (segons la reacció anterior), hem de cercar unes condicions que desplacin al màxim l'equilibri químic d'aquesta reacció cap a la formació de productes (desplaçar la reacció cap a la dreta).

Variable temperatura: raonament

La reacció és exotèrmica ($\Delta H < 0$). Això vol dir que desprèn calor per formar els productes (desplaçar-se cap a la dreta), i absorbeix calor per a formar els reactius.

Si disminuïm la temperatura, estem retirant calor i afavorim la reacció cap a la dreta (formació de productes), millorant el rendiment de la reacció.

Millor treballar, doncs, a temperatura baixa.

Variable pressió: raonament

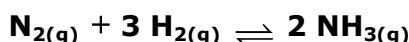
Quan la pressió total del recipient augmenta, la reacció es desplaça cap a on hi ha menys mols de gasos, per assolir un nou equilibri.

En la reacció del NO amb H_2 , en els productes tenim menys mols de gasos ($2 + 1 = 3$) que en els reactius ($2 + 2 = 4$).

Per tant, si volem que la reacció es desplaci cap a la dreta (productes) caldrà augmentar la pressió.

Millor treballar, doncs, a pressió alta.

- **La síntesi de l'amoníac es produeix per reacció entre el nitrogen i l'hidrogen, segons l'equació química següent:**



Introduïm 1,0 mol de nitrogen i 3,0 mol d'hidrogen en un reactor tancat d'1,3 L. Quan escalfem la mescla gasosa a 528 K, observem que la pressió en l'equilibri és de 80,0 atm. Calculeu, a 528 K:

- a) El percentatge de nitrogen que ha reaccionat un cop s'ha assolit l'equilibri.**

	$N_2(g)$	+	$3 H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 NH_3(g)$
I	1 mol		3 mol		0
- R/P	- x		- 3 x		2 x
F	1 - x		3 (1 - x)		2 x

$$n_T = 1 - x + 3(1 - x) + 2x = 4 - 2x = 2(2 - x) \text{ mol}$$

$$P V = n_T R T \Rightarrow P V = 2(2 - x) R T \Rightarrow$$

$$x = 2 - P V / (2 R T) = 2 - (80,0)(1,3) / ((2)(0,082)(528)) = 0,79896526 \text{ mol}$$

$$\% N_2 \text{ convertit} = (n(N_2) \text{ convertit} / n(N_2) \text{ inicial}) \cdot 100 = (x / 1) \cdot 100 =$$

$$= (0,79896526 / 1)(100) = 79,8965 \quad \text{N}_2 \text{ convertit} = 79,9\%$$

- b) La constant d'equilibri en concentracions K_c .**

$$K_c = [NH_3]^2 / ([N_2][H_2]^3)$$

$$K_c = 4 x^2 V^2 / 27 (1 - x)^4 = (4)(0,79896526)^2 (1,3)^2 / ((27)(1 - 0,79896526)^4) = 97,8485$$

$$K_c = 97,8$$

Dada: constant universal dels gasos ideals: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- 3 . Molts èsters tenen una aroma característica, i per aquesta raó es fan servir freqüentment com a aromatitzants artificials i additius alimentaris. Un d'aquests èsters és el butanoat d'etil, anomenat habitualment butirat d'etil, que té una aroma semblant a la de la pinya tropical. El podem obtenir per reacció entre l'àcid butanoic i l'etanol, d'acord amb l'equació química següent:

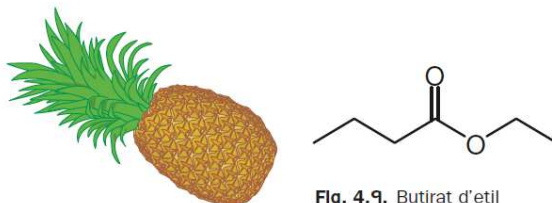
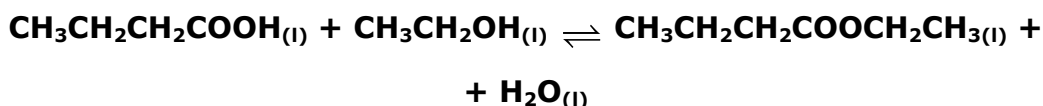
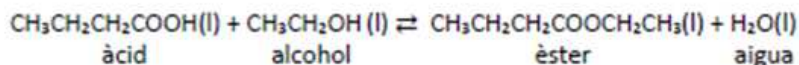


Fig. 4.9. Butirat d'etil

La constant d'equilibri, K_c , d'aquesta reacció té un valor de 4,0 a la temperatura de 50 °C. Un recipient conté una mescla formada per 0,40 mol d'àcid butanoic, 0,40 mol d'etanol, 0,50 mol de butanoat d'etil i 0,50 mol d'aigua.

- a) Justifiqueu, a partir dels càlculs necessaris, per què aquesta mescla no està en equilibri a 50 °C. Quines seran les quantitats (en mols) de cada compost quan la mescla assoleixi l'equilibri?



Càlcul de Q_c

Suposant un volum total V , el quocient Q_c és:

$$Q_c = \frac{[\text{èster}][\text{aigua}]}{[\text{àcid}][\text{alcohol}]} \\ Q_c = \frac{[(0,50/V)(0,50/V)]}{[(0,40/V)(0,40/V)]}$$

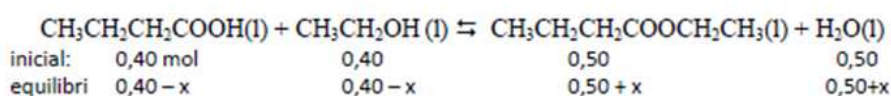
Calculem el valor de Q_c (el volum no afecta el càlcul perquè es simplifica) i el comparem amb K_c :

$$Q_c = (0,50)^2 / (0,40)^2 \\ Q_c = 1,56$$

$$Q_c = 1,56 \quad \text{i} \quad K_c = 4,0 \\ \Rightarrow Q_c \neq K_c \Rightarrow \text{La mescla no està en equilibri}$$

Càlcul de les quantitats en equilibri

Plantegem l'equilibri:



$$K_c = \frac{[\text{èster}][\text{aigua}]}{[\text{àcid}][\text{alcohol}]} \quad (\text{el volum no intervé perquè es simplifica})$$

$$\begin{aligned}
 4,0 &= [(0,50 + x)(0,50 + x)] / [(0,40 - x)(0,40 - x)] \\
 4,0 &= (0,50 + x)^2 / (0,40 - x)^2 \\
 (4,0)^{1/2} &= (0,50 + x) / (0,40 - x) \\
 0,80 - 2x &= 0,50 + x \\
 \Rightarrow x &= 0,10 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Àcid i alcohol: $0,4 - x = 0,4 - 0,1 = 0,3$ mols

Èster i aigua: $0,5 + 0,1 = 0,6$ mols

- b) Volem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster i ens proposen aplicar alguna de les tres estratègies següents: augmentar la pressió, afegir-hi una substància higroscòpica o afegir-hi més quantitat d'alcohol. Expliqueu raonadament si amb cadascuna de les estratègies aconseguirem l'objectiu que ens proposem o no.**

Nota: les substàncies higroscòpiques són substàncies que absorbeixen aigua, tant en forma de vapor com en forma líquida, de l'ambient que les envolta.

Estratègia 1: augmentar la pressió

En una reacció en equilibri amb presència de gasos, un augment de pressió modifica l'equilibri desplaçant la reacció cap a on hi ha menys mol de gasos, per restablir un nou equilibri.

En la reacció d'obtenció de l'èster no hi ha cap reactiu ni producte que sigui gasós. Per tant, l'equilibri no es modificarà amb un augment de pressió.

Per tant, no aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

Estratègia 2: afegir-hi una substància higroscòpica

La substància higroscòpica faria disminuir la concentració d'aigua de la mescla líquida.

En una reacció en equilibri, si disminuïm la concentració d'un producte es modifica l'equilibri desplaçant la reacció cap a la formació de productes per restablir un nou equilibri.

Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

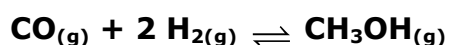
Estratègia 3: afegir-hi més alcohol

Augmentem la concentració d'alcohol a la mescla.

En una reacció en equilibri, si augmentem la concentració d'un reactiu es modifica l'equilibri desplaçant la reacció cap a la formació de productes per restablir un nou equilibri.

Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

- 2. El metanol és l'alcohol de cadena més curta que podem formular. En la indústria química, la síntesi del metanol es produeix per hidrogenació del monòxid de carboni, segons la reacció en fase gasosa següent:**



A 673 K, els gasos de la reacció estan en equilibri i tenen les pressions parcials següents: 0,27 atm per al monòxid de carboni i 0,20 atm per al metanol. Sabem que la pressió total és d'1,00 atm.

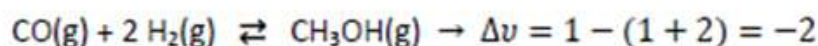
Dada: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- a) Calculeu la constant d'equilibri en pressions (K_p) i la constant d'equilibri en concentracions (K_c) a 673 K.**

Segons la llei de Dalton: $P = \sum p_i \Rightarrow p_{\text{hidrogen}} = P - p_{\text{CO}} - p_{\text{metanol}}$
 $p_{\text{hidrogen}} = 1,00 - 0,27 - 0,20 = 0,53 \text{ atm}$

$$K_p = \frac{p_{\text{metanol}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{hidrogen}}^2} = \frac{0,20}{0,27 \cdot 0,53^2} = 2,637026489 \quad K_p = 2,64$$

Relació entre K_p i K_c : $K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \rightarrow K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$



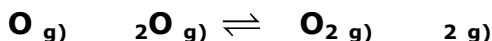
$$K_c = (2,637026489)[(0,082)(673)]^{-(-2)} = 8031,049922 \quad K_c = 8031$$

- b) Volem augmentar la producció de metanol. Ho aconseguirem si afegim un catalitzador a la mescla gasosa en equilibri? I si augmentem la pressió total? Justifiqueu les respostes.**

Un catalitzador modifica la velocitat de la reacció però no altera la posició de l'equilibri. En afegir un catalitzador, les concentracions dels compostos (reactius i productes) no s'alteren. Per tant, l'addició d'un catalitzador no augmentarà (ni disminuirà) la producció de metanol.

Si augmentem la pressió, segons el principi de Le Châtelier aquesta variable ha de disminuir, per la qual cosa l'equilibri es desplaçarà cap a on hi ha menys mols gasosos, és a dir, cap a la formació de productes. En conseqüència, un augment de la pressió total conduirà a un augment de la producció de metanol.

- 'eliminació de monòxid de carboni en els gasos dels automòbils és una obsessió. En els catalitzadors dels cotxes es una de les reaccions és:**



a constant d'equilibri a 2500 K de la reacció és $K_p = 0,64$.

En un recipient d'1 L es barregen 3 mol de CO i 1 mol de vapor d'aigua a una pressió total de 2 atm i a una temperatura de 2500 K.

Dades: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 2 atm , 3 mol , 1 mol

- a) Determineu el nombre de mols de cada compost.**

$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= 3 - x \\ [\text{H}_2\text{O}] &= 1 - x \\ [\text{CO}_2] &= [\text{H}_2] = x \end{aligned}$$

$$0,64 = x^2 / (3 - x)(1 - x) \rightarrow x = 0,684 \text{ M, per tant:}$$

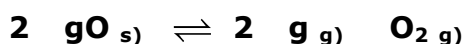
$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= 2,316 \text{ M} \\ [\text{H}_2\text{O}] &= 0,316 \text{ M} \\ [\text{CO}_2] &= [\text{H}_2] = 0,684 \text{ M} \end{aligned}$$

b) Justifiqueu com evolucionar l'equilibri si dei em e pandir el sistema a temperatura constant fins a duplicar ne el volum.

No es modificarà l'equilibri ja que, en no haver variació del nombre de mols, la pressió no afecta a l'equilibri.

repara't per a la universitat

1. L'any 1782, el químic anglès Joseph Priestley va obtenir per primera vegada l'oxigen escalfant òxid de mercuri (II) sòlid. A dia d'avui, sabem que quan aquest compost s'escalfa es descompon reversiblement en vapor de mercuri i oxigen gasós, segons l'equilibri heterogeni següent:

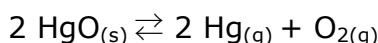


K_c a 427°C és $4,0$, i a 500°C és $31,5$.

Dades: massa atòmica relativa O = 16, Hg = 200.

- a) Introduïm 0,10 mols d'òxid de mercuri (II) en un recipient rigid de 10 L. Posteriorment, el tapem i l'escalfem fins a 427°C . Determina la massa d'oxigen que obtenim quan s'assoleix l'equilibri.

Per determinar la massa d'oxigen que s'obté quan s'assoleix l'equilibri, farem servir l'expressió de la constant d'equilibri de la reacció:



$$K_c = [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Plantejament de l'equilibri	$2 \text{HgO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$		
Inicial	0,10	—	—
Equilibri	$0,10 - 2x$	$2x$	x

Càlcul de x (mols de O_2)

Per a un volum de $V = 10 \text{ L}$, tenim:

$$K_c = (2x/10)^2 \cdot (x/10) = 4x^3/1000, \quad 1,19 \times 10^{-7} = 4x^3/1000, \quad x = 3,10 \times 10^{-2},$$

per tant, tenim $3,10 \times 10^{-2}$ mols de O_2 en equilibri.

Càlcul de la massa de O_2

Massa molecular (O_2) = $16,0 \times 2 = 32,0 \text{ g/mol}$; llavors tenim que:

$$3,10 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2 \times (32,0 \text{ g O}_2 / 1 \text{ mol O}_2) = 0,992 \text{ g O}_2$$

Per tant, en equilibri s'obtenen 0,992 g d'oxigen gasós.

- b) Suposa que realitzem l'experiment de l'apartat anterior escalfant el recipient només fins a 500°C , sense modificar la quantitat d'òxid de mercuri (II) que hi introduïm ni el volum del recipient. Obtindrem més o menys massa d'oxigen? Aurà canviat el valor de la constant d'equilibri en concentracions? Justifica les teves respostes.

Per justificar si obtindrem més o menys massa d'oxigen a 300 °C, tindrem en compte que la variable és la temperatura.

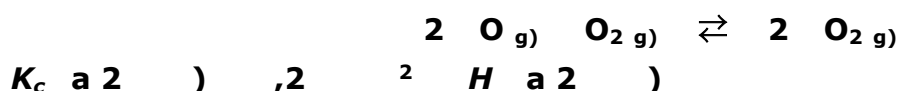
La reacció $2 \text{HgO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ té una ΔH (a 400°C) > 0 , per tant, la reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$). Això vol dir que absorbeix calor per formar els productes (desplaçar-se cap a la dreta), i desprèn calor per a formar els reactius (desplaçar-se cap a l'esquerra).

Si disminuïm la temperatura, estem traient calor i afavorim que la reacció es desplaci cap a l'esquerra, disminuint la quantitat d'oxigen en el nou equilibri.

Si la reacció la realitzem a 300 °C, enlloc de 400 °C obtenim menys massa d'oxigen.

D'altra banda, la constant d'equilibri en concentracions (K_c) només depèn de la temperatura. Per tant, si la reacció la realitzem a 300 °C enlloc de 400 °C canvia la K_c .

2. moltes ciutats, a primera hora del matí es produeix una emissió massiva d' hidrocarburs i monòxid de nitrogen a conseqüència del trànsit. El monòxid de nitrogen, en reaccionar amb l'oxigen de l'aire, forma diòxid de nitrogen, que és un contaminant molt tòxic responsable de l'anomenada boira fotoquímica:



asant nos en els límits de referència de l'Organització mundial de la salut, l'estat de la qualitat de l'aire a Barcelona es classifica en funció de la concentració de diòxid de nitrogen que conté:

EQAB	Concentració de NO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Bo	0-40
Moderat	40-140
Regular	140-160
Dolent	160-200
Molt dolent	> 200

Font: <https://ajuntament.barcelona.cat/qualitataire/ca>

Dades: masses atòmiques relatives: $\text{N} = 14$, $\text{O} = 16$, μg

- a) En un dia i una hora determinats, i a una temperatura de 25 °C, l'aire de Barcelona conté en equilibri $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ d'oxigen i $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de monòxid de nitrogen.

Determina quin seria l'estat de la qualitat de l'aire a Barcelona segons aquestes dades.

Expressió de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{NO}_2]^2 / ([\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2])$$

Dades en equilibri:

- $[\text{NO}] = 4,20 \times 10^{-10} \text{ M}$
- $[\text{O}_2] = 8,31 \times 10^{-2} \text{ M}$

Aïllem $[\text{NO}_2]$ i substituïm les dades:

$$[\text{NO}_2]^2 = (K_c \times [\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2])$$

$$[\text{NO}_2]^2 = (3,21 \times 10^2) \times (4,20 \times 10^{-10})^2 \times (8,31 \times 10^{-2}) =$$

$$= 4,7055 \times 10^{-18} = 2,1692 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Transformem les unitats de la $[\text{NO}_2]$ de M a $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sabent que la seva massa molecular és $\text{NO}_2 = (14) + (2 \times 16) = 46 \text{ g/mol}$.

$$2,1692 \times 10^{-9} \text{ mol NO}_2 / \text{L} \times (46 \text{ g NO}_2 / 1 \text{ mol NO}_2) \times (10^6 \mu\text{g NO}_2 / 1 \text{ g NO}_2) \times (1 \text{ L} / 1 \text{ dm}^3) \times (10^3 \text{ dm}^3 / 1 \text{ m}^3) = 99,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Tenim doncs que $[\text{NO}_2] = 99,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i donat que aquest valor es troba, segons la taula, entre 40 i $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ podem dir que qualitat de l'aire (EQAB) és moderada.

b) uan s previsible que i agi m s boira fotoqu mica en una ciutat, en dies molt calorosos o molt freds n dies d'alta pressió o de bai a pressió Raona les respostes.

Efecte de la temperatura sobre l'equilibri.

La reacció és endotèrmica ($\Delta H^0 > 0$). Això vol dir que necessita absorbir calor per formar productes (desplaçar-se cap a la dreta). Si augmentem la temperatura, com per exemple n dies molt calorosos, estem subministrant més calor a la reacció i afavorim que aquesta es desplaci cap a la dreta (productes). Es produeix més NO_2 , i augmenta la boira fotoquímica.

Efecte de la pressió sobre l'equilibri.

Si la pressió total augmenta, la reacció es desplaça cap a on hi ha menys mols de gasos. En la reacció de formació del NO_2 a partir de NO i O_2 , en els productes tenim menys mols de gasos (2) que en els reactius ($2 + 1 = 3$). Així doncs, en dies d'alta pressió s'afavoreix que la reacció es desplaci cap a la dreta (productes). Es produeix més NO_2 , i augmenta la boira fotoquímica.

- L'amoníac té moltes aplicacions, tant domèstiques com industrials, d'entre les quals una de les més esteses n'és la fabricació d'adobs. L'obtenció d'amoníac per mitjà de l'anomenat mètode de *Haber-Bosch* fou el primer procés químic industrial a utilitzar l'alta pressió per a una reacció química. L'amoníac s'obté en la reacció directa entre els gasos nitrogen i hidrogen a pressions extremadament altes (entre 20 i 300 atm) i a temperatures d'entre 200 i 500 °C.



Dades: masses atòmiques relatives: N = 14, H = 1. Constant universal dels gasos ideals: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- a) En un reactor de 25 L, a 713 K, s'introdueixen 2 mol d'hidrogen i 2 mol de nitrogen. Quan el sistema arriba a l'equilibri s'obtenen 2,9412 g d'amoníac. Calcula els valors de la constant d'equilibri en concentracions (K_c) i la constant d'equilibri en pressions (K_p) a aquesta temperatura.

Determinem la concentració de totes les espècies en l'equilibri:

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
mols a l'inici	2	5	—
mol en l'equilibri	$2 - x$	$5 - 3x$	$2x$

Massa molecular (NH_3) = $14 + 3 \times 1 = 17 \text{ g/mol}$ mols NH_3

50 g / 17 g mol⁻¹ NH_3 , tenim que 17 g $\text{NH}_3 = 1 \text{ mol NH}_3$, i per tant:

$$2,9412 \text{ mol NH}_3 = 2x, \text{ així doncs, } x = 1,4706 \text{ mol}$$

Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost ($V = 25 \text{ L}$):

- $[\text{N}_2]$ en l'equilibri = $(2 - 1,4706) \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,021176 \text{ M}$
- $[\text{H}_2]$ en l'equilibri = $(5 - 3 \times 1,4706) \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,023528 \text{ M}$
- $[\text{NH}_3]$ en l'equilibri = $2,9412 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,117648 \text{ M}$

Calculem la constant d'equilibri (K_c):

$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3 = 0,117648^2 / (0,021176 \cdot 0,023528^3) = 5,02 \times 10^4$$

Calculem la constant d'equilibri de pressions (K_p):

Tenim en compte que $\Delta n = \sum n \text{ productes} - \sum n \text{ reactius} = 2 - 4 = -2$, i la $T = (440 + 273) \text{ K}$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 5,02 \times 10^4 (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L K}^{-1} \cdot \text{mol} \times 713 \text{ K})^{-2} = 14,68$$

- b) Per aconseguir el màxim rendiment en l'obtenció de l'amoniac, el procés de *Haber-Bosch* es realitza a una pressió elevada i es va eliminant l'amoniac del reactor a mesura que s'obté. Justifica per què es fan aquestes dues operacions. Com afectar un increment de temperatura al rendiment de la reacció i a la constant d'equilibri en concentracions c)

Efecte de l'increment de pressió

En augmentar la pressió segons el principi de Le Châtelier, l'equilibri es desplaça cap al sentit amb menys nombre de mols.

En aquest cas, serà en el sentit de productes, és a dir, en la producció d'amoniac i, per tant, augmentarà el rendiment de la reacció. Per tant, s'afavoreix la reacció directa (cap a la dreta) i es produeix més amoniac, augmentant el rendiment de la reacció.

Efecte de l'eliminació del NH_3

Si es va eliminant l'amoniac del reactor a mesura que va avançant la reacció, l'equilibri es desplaçarà cap a productes (producció d'amoniac) per aconseguir les concentracions de l'equilibri. Per tant, en global s'obté més rendiment d'amoniac. És a dir, s'afavoreix la reacció directa (cap a la dreta) i es produeix més amoniac, augmentant el rendiment de la reacció.

Augment de la temperatura

La reacció és exotèrmica ($\Delta H^\circ < 0$). Això ens indica que la reacció desprèn calor en la reacció directa (cap a la dreta) i absorbeix calor en la reacció inversa (cap a l'esquerra). Un augment de temperatura implica aportar calor al sistema. Afavorim la reacció inversa (cap a l'esquerra) i es produirà menys amoniac. Disminueix el rendiment de la reacció.

Com afecta la constant d'equilibri, K_c .

Per a una reacció determinada, la constant d'equilibri K_c només depèn de la temperatura. La variació de pressió (increment) i l'eliminació de productes (amoniac) no modifica la constant d'equilibri K_c . L'augment de temperatura afavoreix la reacció cap a l'esquerra (reactius) i la K_c disminueix.

El clor és un dels elements més utilitzats en la nostra societat i forma part de molts productes que fem servir en la vida quotidiana. S'utilitza directament com a agent desinfectant i blanqueant, i també com a matèria primera en la producció de polímers com el PVC. En el procés deacon, el clor s'obté industrialment per oxidació de l'acid clorhídric segons la reacció química següent:



Introduïm 2,0 g de HCl i 1,0 g de O_2 en un reactor tancat de 10 L en el qual prèviament hem fet el buit. Escalfem la barreja de reacció a 400 °C, i quan s'assoleix l'equilibri observem que hem obtingut 2,0 g de Cl_2 .

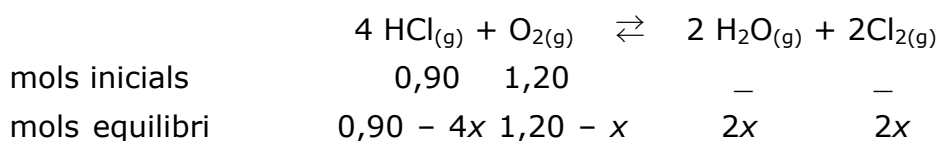
Calcular les mols i masses atòmiques relatives: H , O , Cl .

a) alcula la constant d'equilibri en concentracions K_c) de la reacció, a

Determinem les masses moleculars i els mols:

- Massa molecular (HCl) = $1,0 + 35,5 = 36,5$ g/mol
- Massa molecular (O₂) = $2 \times 16,0 = 32$ g/mol
- Massa molecular (Cl₂) = $2 \times 35,5 = 71$ g/mol
- Mols inicials de HCl = $32,85 \text{ g HCl} \times (1 \text{ mol HCl} / 36,5 \text{ g HCl}) = 0,90$
- Mols inicials de O₂ = $38,40 \text{ g O}_2 \times (1 \text{ mol O}_2 / 32 \text{ g O}_2) = 1,20$
- Mols en equilibri de Cl₂ = $28,40 \text{ g Cl}_2 \times (1 \text{ mol Cl}_2 / 71 \text{ g Cl}_2) = 0,40$

Plantegem l'equilibri:



Així doncs en equilibri tenim 0,40 mol Cl₂, és a dir, $2x = 0,40 \rightarrow x = 0,20$

Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost (V=10 L)

- $[\text{HCl}] = [0,90 - (4 \times 0,20)] / 10 = 0,010 \text{ M}$
- $[\text{O}_2] = (1,20 - 0,20) / 10 = 0,100 \text{ M}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = (2 \times 0,20) / 10 = 0,040 \text{ M}$
- $[\text{Cl}_2] = 0,40 / 10 = 0,040 \text{ M}$

Calculem la constant d'equilibri:

$$K_c = ([\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2) / ([\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2])$$

$$K_c = [(0,040^2 \cdot 0,040^2)] / [(0,010)^4 \cdot (0,100)] ; K_c = 2,56 \times 10^3$$

b) Raona com es veurien afectats el rendiment de la reacció i la constant d'equilibri en concentracions si: disminuïm el volum del recipient, augmentem la massa inicial de O₂, augmentem la temperatura, afegim un catalitzador.

Disminució del volum

En disminuir el volum del recipient, augmenta la pressió en el seu interior. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha menys mols de gasos (coeficients estequiomètrics) per tornar a una nova situació d'equilibri.

- Mols de gasos reactius = $4 + 1 = 5$
- Mols de gasos productes = $2 + 2 = 4$

La reacció es desplaçarà cap la dreta i produirà més clor, per tant, augmenta el rendiment de la reacció.

Augment de la massa d'oxigen

En augmentar la massa d'oxigen (reactiu) la reacció és desplaçada cap a la dreta (productes) per restablir un nou estat d'equilibri. La reacció es desplaçarà cap la dreta i produirà més clor, per tant, augmenta el rendiment de la reacció.

Augment de la temperatura

La reacció és exotèrmica ($\Delta H^\circ < 0$). Això ens indica que la reacció desprèn calor en la reacció directa (cap a la dreta) i absorbeix calor en la reacció inversa (cap a l'esquerra). Un augment de temperatura implica aportar calor al sistema, afavorint-se la reacció inversa (cap l'esquerra) i produint-se menys clor, per tant, disminueix el rendiment de la reacció.

Addició d'un catalitzador

Un catalitzador modifica la cinètica de la reacció (velocitat) però no altera la constant d'equilibri de la reacció, ni les concentracions dels compostos (reactius i productes) en equilibri. No es modifica el rendiment de la reacció.

Com afecta a la constant d'equilibri, K_c . La K_c només depèn de la temperatura. la disminució del volum, l'augment de massa d'oxigen o l'addició d'un catalitzador no modifica la constant d'equilibri K_c . L'augment de temperatura afavoreix la reacció cap a l'esquerra (reactius), i la K_c disminueix.