



Ejercicio N°2

- a) A 70,2 °C y presión de 1 atmósfera, 1 mol de N₂O₄ ocupa, al disociarse parcialmente, un volumen de 46,60 litros. Calcular:
- El grado de disociación y las constantes K_c y K_p para la disociación del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno a 70,2 °C.
 - La variación de esta disociación si a la mezcla en equilibrio se agrega nitrógeno, sin modificar el volumen, o sea, aumentando proporcionalmente la presión.
 - La disociación, en %, a 49,8 °C y 10 atmósferas, teniendo en cuenta que el calor medio de reacción de disociación, a presión constante, es 14,94 kcal.
 - Explica cómo los resultados obtenidos en los apartados a.1 y a.3 están de acuerdo con lo previsto por Le Châtelier.

DATOS: R = 1,98 cal·mol⁻¹·K⁻¹

Criterios de evaluación y calificación de este ejercicio:

Se valorarán las explicaciones detalladas de cada uno de los apartados

Calificación:

Apartado a): Máximo 3 puntos, valorándose con 0,75 puntos cada subapartado. Apartado

b): Máximo 1 punto. Apartado c): Máximo 1 punto.

Los apartados b) y c) se puntuarán siempre que se haya dado respuesta al apartado a).

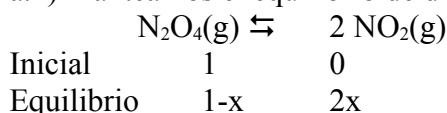
Comentario: enunciado original indica Kcal que es incorrecto, es kcal

*Problema sencillo de nivel Bachillerato, por ejemplo similar a PAU Madrid 2015 Junio
Coincidentes A5*

Resuelto por Basilea en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3533&p=18439#p18391>

En general tomamos 3 cifras significativas en resultados, como dato del enunciado

a.1) Planteamos el equilibrio de disociación utilizando moles



Definimos x como número de moles de N₂O₄ que han reaccionado en equilibrio.

El número de moles totales en el equilibrio n_T=1-x+2x=1+x

Utilizando la ley de los gases ideales, cambiando de unidades la constante (J = Pa·m³) a partir del valor dado como dato, en lugar de usar 0,082 atm·L/mol·K.

$$R = 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} = 0,0817 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 46,60}{0,0817 \cdot (273 + 70,2)} = 1,66 \text{ mol gas}$$

Despejando 1,66=1+x → x=0,66 mol de N₂O₄

$$\text{El grado de disociación } \alpha = \frac{n_{\text{disociados}}}{n_{\text{iniciales}}} = \frac{0,66}{1} = 66 \%$$



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2 \cdot 0,66}{46,6}\right)^2}{\left(\frac{1-0,66}{46,6}\right)} = 0,110 \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,110 \cdot (0,0817 \cdot (273+70,2))^{(2-1)} = 3,08$$

a.2) En este caso el nitrógeno es un gas inerte, ya que no interviene en el equilibrio. Añadir un gas inerte manteniendo el volumen no modifica las concentraciones ni las presiones parciales, por lo que, manteniendo la temperatura y no variando las constantes, el equilibrio no se altera y se mantiene el mismo grado de disociación.

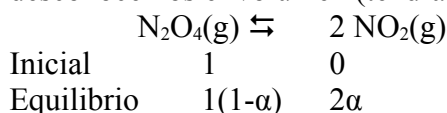
a.3) Como la temperatura varía la constante de equilibrio y hay que calcularla a la nueva temperatura. Utilizando la ecuación de Van't Hoff

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{3,08}{K_{p2}} \right) = \frac{-14,94 \cdot 10^3}{1,98} \left(\frac{1}{273+70,2} - \frac{1}{273+49,8} \right)$$

$$K_{p2} = \frac{3,08}{e^{\frac{-14,94 \cdot 10^3}{1,98} \left(\frac{1}{273+70,2} - \frac{1}{273+49,8} \right)}} = 0,768$$

Si planteamos el equilibrio con coeficiente de disociación, y teniendo en cuenta que ahora desconocemos el volumen (tendrá que ser menor para que la presión sea mayor, 10 atm)



El número de moles totales en el equilibrio $n_T = 1(1-\alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$

$$K_p = \frac{(P_T \chi_{NO_2})^2}{(P_T \chi_{N_2O_4})} = P_T \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{n_T}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2O_4}}{n_T}\right)} = \frac{P_T (2 \cdot \alpha)^2}{n_T (1-\alpha)} = 4 P_T \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$0,768(1-\alpha^2) = 4 \cdot 10 \alpha^2 \Rightarrow 0,768 = \alpha^2(40 + 0,768) \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{0,768}{40,768}} = 0,137 = 13,7\%$$

a.4) Según el principio de Le Châtelier un sistema en equilibrio, ante una modificación del equilibrio, evoluciona para oponerse a la causa que produjo esa modificación:

Se pide para a.1 y a.3, pero en a.1 no aplica, ya que es el cálculo del equilibrio inicial; se asume que enunciado hace referencia a a.2 y a.3

En a.2 se ha razonado en el propio apartado; aunque se pueda decir que “aumenta la presión”, no aumentan las presiones parciales y por lo tanto el equilibrio no se modifica.

En a.3 como es una reacción endotérmica ($\Delta H > 0$), al disminuir la temperatura el equilibrio se desplaza hacia donde desprenda energía térmica, que es hacia la reactivos, por lo que la constante de equilibrio disminuye.