



Tema 15. Problemas de equilibrio químico

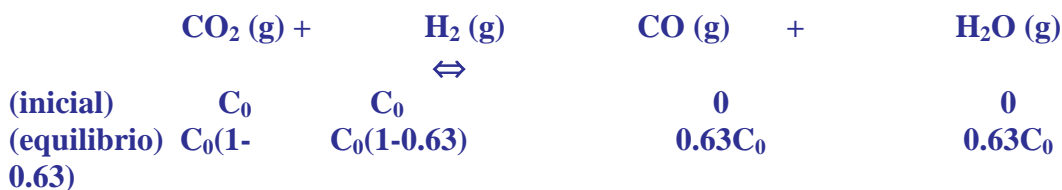
Problema 1

Para la reacción $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, a 1573 K, el 63% de una mezcla equimolecular de CO_2 y H_2 al alcanzar el equilibrio se convierte en CO y H_2O . Calcular K_p y ΔG° a dicha temperatura. Calcule ΔH° y ΔS° supuestas constantes en este intervalo de temperaturas

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
ΔG_f° a 25°C (kcal mol ⁻¹)	-94,7	0	-31,8	-54,9

Mezcla equimolecular $\Rightarrow n^\circ$ moléculas de $\text{CO}_2 = n^\circ$ moléculas de H_2

Si C_0 es el número de moléculas inicial de CO_2 y de H_2 y la conversión es del 63%, es decir $0.63C_0$ es el número de moléculas de ambos gases que reaccionan, entonces:



Y la constante de equilibrio en este caso será:

$$K_c = K_p = \frac{0.63C_0 \cdot 0.63C_0}{C_0(1-0.63) \cdot C_0(1-0.63)} = \frac{0.63^2}{(1-0.63)^2} = 2.899$$

$$\underline{K_p = 2.899}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -1.987(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times 1573(\text{K}) \ln 2.899 = -3326.9(\text{cal mol}^{-1})$$

$$\underline{\Delta G^\circ(1573 \text{ K}) = -3326.9(\text{cal mol}^{-1})}$$

$$\Delta G^\circ (\text{a } 25^\circ\text{C ó } 298 \text{ K}) = \Delta G^\circ_f(\text{CO}) + \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) - \Delta G^\circ_f(\text{H}_2) =$$
$$\Delta G^\circ (\text{a } 25^\circ\text{C ó } 298 \text{ K}) = -31.8 - 54.9 + 94.7 - 0 = 8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Si en el intervalo térmico que va desde 298 K a 1573 K no cambia ni ΔH° ni ΔS° entonces:

$$\Delta G^\circ (\text{a } 25^\circ\text{C ó } 298 \text{ K}) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - (298) \Delta S^\circ = 8000 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ (\text{a } 1573 \text{ K}) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - (1573) \Delta S^\circ = -3326.9 \text{ cal mol}^{-1}$$

Que no es otra cosa que un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, ΔH° y ΔS°

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\Delta H^\circ = 8000 + (298) \Delta S^\circ$$

$$-3326.9 = 8000 + (298) \Delta S^\circ - (1573) \Delta S^\circ; \Delta S^\circ (1275) = 8000 + 3326.9;$$

$$\Delta S^\circ = 11326.9/1275 = 8.88 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\underline{\Delta S^\circ = 8.88 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$\Delta H^\circ = 8000 + (298) 8.88 = 10647.4 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\underline{\Delta H^\circ = 10.6 \text{ kcal mol}^{-1}}$$