

# **PROBLEMA 1**

PRÁCTICO GALICIA

1995 QUÍMICA

Considérese el equilibrio en el cual el CO se "funde" térmicamente en CO<sub>2</sub> y C a temperaturas bajas:  $2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ . Estúdiense la estabilidad del CO con la temperatura, cuando a la presión total de 1 atm, la mezcla gaseosa contenga:

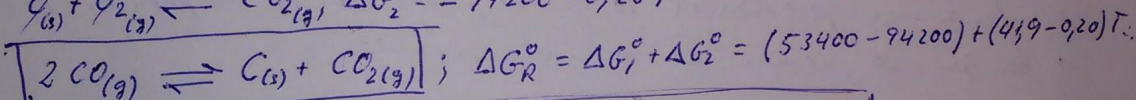
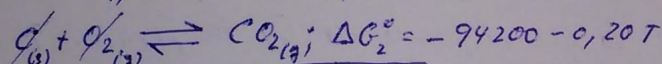
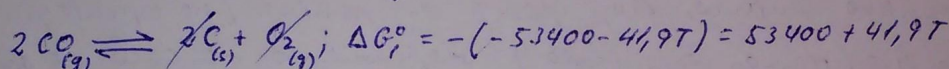
a) 90% de CO, en volumen.

DATOS:  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ;  $\Delta G^\circ = -53400 - 41,9T$  (cal)

b) 90% de CO<sub>2</sub>, en volumen.

$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ ;  $\Delta G^\circ = -94200 - 0,20T$  (cal)

Solución: Puesto que la energía libre de Gibbs es función de estado podemos aplicarle la ley de Hess, con los datos que nos dan:



$$\therefore \Delta G_R^\circ = -40800 + 41,7 \cdot T = -40800 - (-41,7) \cdot T \text{ (cal)}$$

la conocida ecuación:  $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$

↓ variación de energía libre.
 ↓ variación de entalpía.
 ↓ variación de entropía.
 ↓ temperature absolute.

Tenemos que para esta reacción química:  $\Delta H_R^\circ = -40800 \text{ cal}$   
 (asumimos constantes  $\Delta H_R^\circ$  y  $\Delta S_R^\circ$  en el intervalo de temperaturas que trabajaremos)  $\Delta S_R^\circ = -41,7 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$

Ahora utilizamos:  $\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$

$$K = \frac{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}}^2} \approx \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = K_p$$

Utilizando la ley de Dalton para las presiones parciales:  $P_{\text{CO}_2} = P_T X_{\text{CO}_2}$ ;  $P_{\text{CO}} = P_T X_{\text{CO}}$

Substituyendo las expresiones deducidas:  $\Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -RT \ln \left( \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}^2} \right)$

$$\Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -RT \ln \left( \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}^2} \right)$$

$$T = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ - R \ln \left( \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}^2} \right)}$$

disminución de entropía en la reacción, ¡lógico! se forma un sólido, C(s), en los productos de la reacción y el nº de moles gaseosos disminuye de 2 en el CO(g) a 1 en el CO<sub>2</sub>(g); es decir, disminuye el desorden en el sistema reaccionante.

$$K_p = \frac{P_T X_{\text{CO}_2}}{P_T^2 X_{\text{CO}}^2} = \frac{X_{\text{CO}_2}}{P_T X_{\text{CO}}^2}$$



En la primera ecuación de  $\Delta G_R^\circ$  en función de  $T$  podemos calcular la temperatura de transición de la espontaneidad ( $\Delta G_R^\circ < 0$ ) a la no espontaneidad ( $\Delta G_R^\circ > 0$ ), o temperatura de inversión  $T_{inv}$ .

$$\Delta G_R^\circ = 0 = \Delta H_R^\circ - T_{inv} \cdot \Delta S_R^\circ \Rightarrow T_{inv} = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ} = \frac{(-40800 \text{ cal})}{(-41,7 \frac{\text{cal}}{\text{K}})} \Rightarrow T_{inv} = 978 \text{ K} = 705^\circ \text{C}$$

Ahora analizamos  $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ$ .

Como  $\Delta H_R^\circ = -40800 \text{ cal} < 0 \Rightarrow$  REACCIÓN EXOTÉRMICA

$\Delta S_R^\circ = -41,7 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \Rightarrow$  DISMINUYE EL DESORDEN (O AUMENTA EL ORDEN)

Por lo tanto el término  $\Delta H_R^\circ$  será negativo y el término  $-T \Delta S_R^\circ$  será positivo. Entonces  $\Delta G_R^\circ$  podrá ser positiva (no espontánea) o negativa (reacción espontánea) dependiendo de cuál de los dos términos predomine lo que depende de la temperatura  $T$  a la que se produce la reacción química:

\* Para  $T < T_{inv} \Rightarrow |\Delta H_R^\circ| > -T \Delta S_R^\circ \Rightarrow \Delta G_R^\circ < 0 \Rightarrow$  la reacción es espontánea, desplazada hacia la formación de productos, por lo que el % volumen = % molar de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en la mezcla será mayor, es decir, a bajas  $T < T_{inv} = 705^\circ \text{C}$  el  $\text{CO}_2(\text{g})$  pierde estabilidad.

Pero al ir aumentando  $T$ , el término  $-T \Delta S_R^\circ$  va ganando relevancia frente a  $\Delta H_R^\circ$  y ocurre que el  $\text{CO}(\text{g})$  va ganando estabilidad.

\* Para  $T > T_{inv} \Rightarrow |\Delta H_R^\circ| < -T \Delta S_R^\circ \Rightarrow \Delta G_R^\circ > 0 \Rightarrow$  la reacción no es espontánea, desplazada hacia la izquierda, el reactivo  $\text{CO}(\text{g})$ , por lo que el % volumen = % molar de  $\text{CO}(\text{g})$  en la mezcla será mayor, es decir, a altas  $T > T_{inv} = 705^\circ \text{C}$  el  $\text{CO}(\text{g})$  es más estable.

Comprobamos con la ecuación para  $T$  que dedujimos: (con  $R = 1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ )

$$a) \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}} = 0,9 \mid \Rightarrow T = \frac{-40800 \text{ cal}}{-41,7 - 1,9872 \ln \frac{0,9}{0,1}} = 1087 \text{ K} = 814^\circ \text{C} > 705^\circ \text{C}$$

$$b) \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}} = 0,1 \mid \Rightarrow T = \frac{-40800}{-41,7 - 1,9872 \ln \frac{0,1}{0,9}} = 806 \text{ K} = 533^\circ \text{C} < 705^\circ \text{C}$$

En otras palabras, que al aumentar  $T$  el equilibrio se va desplazando hacia la izquierda, hacia el  $\text{CO}(\text{g})$  (lo cual está de acuerdo con el principio de Le Chatelier, pues la reacción es exotérmica), es decir, al aumentar la temperatura  $T$ , el  $\text{CO}(\text{g})$  va ganando estabilidad.