



2.

4,4 g de CO<sub>2</sub> se introducen en un matraz de 1 litro que contiene carbono sólido en exceso, a 1000 °C, hasta que el equilibrio se alcanza. La densidad gaseosa en el equilibrio corresponde a un peso molecular medio de 36.

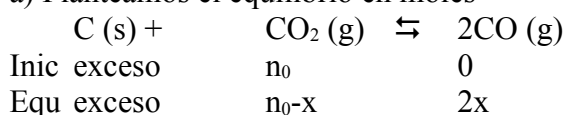
a) Calcula la presión de equilibrio y el valor de K<sub>p</sub>.

b) Si ahora se introduce una cantidad adicional de He (inerte) hasta que se duplica la presión total, ¿cuál será la cantidad de CO en el equilibrio? Si se duplica el volumen del matraz, introduciendo He para mantener la misma presión total, ¿qué le ocurre a la cantidad de CO en el equilibrio?

c) Si en a) hubiera realmente 1,2 g de C (s) presentes, ¿cuántos moles de CO<sub>2</sub> tendrían que haberse introducido para que en el equilibrio sólo quedaran trazas de carbono?

d) Si la K<sub>p</sub> para el equilibrio se duplica al aumentar 10 °C la temperatura, ¿cuál es ΔH° de la reacción?

a) Planteamos el equilibrio en moles



Llamamos n<sub>0</sub> al número inicial de moles de CO<sub>2</sub>, y x al número de moles de CO<sub>2</sub> que se disocian en el equilibrio.

Enunciado no da masas atómicas, se asumen valores 12 para C y 16 para O

Masa molar CO=12+16=28 g/mol

Masa molar CO<sub>2</sub>=12+2·16=44 g/mol

El número inicial de moles es 4,4/44=0,1 mol CO<sub>2</sub>

En el equilibrio tenemos dos gases, CO<sub>2</sub> y CO, y podemos calcular la proporción de cada uno de ellos ya que se nos da como dato el peso molecular medio.

Hay que pensar cómo interpretar "peso molecular medio":

A. Usando % en masa.  $M_{media} = \frac{M(CO_2) \cdot \% CO_2 + M(CO) \cdot \% CO}{100}$  como cuando calculamos la

masa atómica de un elemento con sus isótopos y sus abundancias.

B. Usando fracción molar  $M_{media} = M(CO_2) \cdot \chi_{CO_2} + M(CO) \cdot \chi_{CO}$

La opción A no es correcta: las abundancias son realmente % de "fracción molar", ya que hacen referencia al 100 como número total y hablan de abundancia en % como número, no en % en masa. Se puede visualizar como factores de conversión

$$M_{media} \left( \frac{g}{mol \text{ gas total}} \right) = M_{CO_2} \left( \frac{g}{mol CO_2} \right) \cdot \chi_{CO_2} \cdot \left( \frac{mol CO_2}{mol \text{ gas total}} \right) + M_{CO} \left( \frac{g}{mol CO} \right) \cdot \chi_{CO} \cdot \left( \frac{mol CO}{mol \text{ gas total}} \right)$$

Llamamos y a la fracción molar de CO<sub>2</sub>.

$$36 = 44 \cdot y + 28 \cdot (1 - y) \Rightarrow 36 - 28 = (44 - 28) y \Rightarrow y = 0,5 = 50\%$$

Al ser la fracción molar 0,5 hay el mismo número de moles de CO<sub>2</sub> que de CO

El número total de moles en equilibrio es n<sub>T</sub>=n<sub>0</sub>-x+2x=n<sub>0</sub>+x

$$0,5 = \frac{2x}{0,1+x} \Rightarrow 0,05 = 1,5x \Rightarrow x = 0,033 \text{ mol } CO_2 \text{ disociado}$$

El número total de moles en equilibrio es n<sub>T</sub>=0,133 mol gas

Utilizando la ley de los gases ideales

$$P_T V_T = n_T R T \Rightarrow P_T = \frac{n_T R T}{V_T} = \frac{0,133 \cdot 0,082 \cdot (273 + 1000)}{1} = 13,9 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{\chi_{CO}^2 \cdot P_T^2}{\chi_{CO_2} \cdot P_T} = 13,9 \cdot \frac{0,5^2}{0,5} = 6,95$$



b) Se plantean dos situaciones, y en ninguna varía la temperatura, por lo que  $K_c$  y  $K_p$  siguen teniendo el mismo valor ya que su valor solamente depende de la temperatura.

1. Sin modificar el volumen se añade un gas inerte y se duplica la presión total

El equilibrio no se modifica aunque varíe la presión total. Asociado a  $K_c$  puede ver que las concentraciones (incluyendo la inicial  $c_0=n_0/V$ ) son las mismas: no varía el número de moles de las sustancias en equilibrio ni el volumen. Asociado a  $K_p$ , el aumento de presión total se compensa con una disminución de las fracciones molares de gas. Las presiones parciales de las sustancias que intervienen en el equilibrio son las mismas, el aumento de presión total está asociada a que se añade el gas inerte. Por lo tanto la cantidad de CO en el equilibrio será la misma.

2. Se duplica el volumen y se añade un gas inerte de modo que se mantiene la misma presión total que antes de duplicar el volumen

Usando la ley de los gases ideales, si a la misma temperatura y presión el volumen se duplica, el número total de moles de gas (incluyendo el gas inerte y las sustancias que intervienen en el equilibrio) también se duplica, y será  $2 \cdot 0,133 = 0,266$  mol de gas; en la presión total interviene la presión parcial asociada al gas inerte.

Se puede razonar que siendo el volumen mayor y según la expresión de la constante de equilibrio, el cociente de reacción para los valores de moles en equilibrio y el nuevo volumen será inicialmente menor, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la derecha para que el cociente de reacción se aproxime a la constante de equilibrio, y aumentará la cantidad de CO.

Se puede razonar, ignorando el efecto del gas inerte, que al aumentar el volumen según Le Châtelier se desplaza hacia donde haya mayor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia productos, y aumentará la cantidad de CO.

Dado que  $K_p$  se mantiene constante y la presión total sigue siendo la misma, se puede calcular la composición del nuevo equilibrio para validar los razonamientos previos.

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{\chi_{CO}^2 \cdot P_T^2}{\chi_{CO_2} \cdot P_T} = 13,9 \cdot \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{0,266}\right)^2}{\frac{0,1-x}{0,266}} = 6,95 \Rightarrow \frac{4x^2}{0,1-x} = \frac{6,95}{13,9} \cdot 0,266$$
$$0,133(0,1-x) = 4x^2 \Rightarrow 4x^2 + 0,133x - 0,0133 = 0$$
$$x = \frac{-0,133 \pm \sqrt{0,133^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-0,0133)}}{2 \cdot 4} = \frac{-0,133 \pm 0,480}{8} = \frac{-0,077}{0,0434} \text{ mol CO}_2 \text{ disociados}$$

El número de moles de CO aumenta (ahora son  $2 \cdot 0,0434 = 0,0868$  mol de CO y antes era  $2 \cdot 0,033 = 0,066$  mol de CO)

c) 1,2 g de C suponen  $1,2/12 = 0,1$  mol de C

La estequiometría entre C(s) y CO<sub>2</sub> (g) es 1 a 1, pero se trata de un equilibrio y no una reacción totalmente desplazada hacia la derecha.

Para que “solamente queden trazas” asumimos que en el equilibrio ha reaccionado el 99% de C(s), que suponen  $0,1 \cdot 0,99 = 0,099$  mol de C.

Dada la estequiometría de la reacción sabemos que ha reaccionado el mismo número de moles de CO<sub>2</sub>, por lo que utilizando la constante de equilibrio y siendo  $x = 0,099$  podemos resolver.

Calculamos primero  $K_c$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{6,95}{0,082 \cdot (273 + 1000)} = 0,0666$$

Calculamos el número de moles iniciales de CO<sub>2</sub>



$$0,0666 = \frac{\left(\frac{2 \cdot 0,099}{1}\right)^2}{\frac{n_0 - 0,099}{1}}$$

$$0,0666(n_0 - 0,099) = 0,039204 \Rightarrow 0,0666 n_0 = 0,039204 + 0,0065934$$

$$n_0 = \frac{0,039204 + 0,0065934}{0,0666} = 0,688 \text{ mol CO}_2$$

Se tendrían que haber introducido 0,688 mol CO<sub>2</sub>, que son 0,688 · 44 = 30,3 g de CO<sub>2</sub>

d) Utilizamos la ecuación de Van'tHoff  $\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln 2 = \frac{-\Delta H^\circ}{8,31 \left( \frac{1}{273+1000+10} - \frac{1}{273+1000} \right)}$$

$$\Delta H^\circ = \frac{-\ln(2) \cdot 8,31}{\frac{1}{273+1000+10} - \frac{1}{273+1000}} = 941 \text{ kJ/mol}$$

Valor positivo: es endotérmica, consistente con razonamiento con Le Châtelier, al aumentar la temperatura la constante aumenta, lo que implica que se desplaza hacia productos, lo que quiere decir que es endotérmica en sentido directo.