



Q1. Considérese el equilibrio en el cual el CO se “rompe” térmicamente en CO₂ y C a temperaturas bajas:



Estúdiase 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.
- b) 90 % de CO₂, en volumen.



Resuelto por sleepylavoisier en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018#p17940>, usando relación $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ y Châtelier

Plantear la estabilidad es plantear la variación de energía de Gibbs con la temperatura para la reacción de descomposición.

Nombrando las reacciones y utilizando Hess

- a: $2\text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- b: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$
- c: $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$

$$a = -b + c$$

$$\Delta G^\circ(a) = -\Delta G^\circ(b) + \Delta G^\circ(c) = -(-53400 - 41,9 T) + (-94200 - 0,20 T) = -40800 + 41,7 T \text{ (cal)}$$

En equilibrio $\Delta G^\circ(a) = 0$, lo que supone $T = 40800/41,7 = 978 \text{ K}$

A valores mayores de 978 K se tiene $\Delta G^\circ(a) > 0$, el proceso de descomposición no es espontáneo y el CO es estable. A valores menores de 978 K se tiene $\Delta G^\circ(a) < 0$, el proceso de descomposición sí es espontáneo y el CO es inestable (coincide con lo que dice el enunciado de que se rompe a temperaturas bajas)

Para comprobar la estabilidad de la mezcla gaseosa, debemos relacionar la composición con la temperatura.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{P_T \chi_{\text{CO}_2}}{(P_T \chi_{\text{CO}})^2} = \frac{1}{P_T} \frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}}^2}$$

Como tenemos solamente dos componentes en la mezcla y ambos son gaseosos

$$\chi_{\text{CO}_2} = 1 - \chi_{\text{CO}}$$

Utilizando la relación entre energía de Gibbs y constante de equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Igualando y despejando la temperatura asociada a ese equilibrio para esa presión totalmente

$$40800 - 41,7 T = RT \ln \left(\frac{1}{P_T} \frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}}^2} \right) \Rightarrow T = \frac{40800}{41,7 + R \ln \left(\frac{1}{P_T} \frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}}^2} \right)}$$

No se proporciona R como dato, usamos $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$

a) $\chi_{\text{CO}} = 0,90; \chi_{\text{CO}_2} = 0,1 \quad T = \frac{40800}{41,7 + 1,987 \ln \left(\frac{1}{1} \frac{0,1}{0,9^2} \right)} = 1087 \text{ K}$

Superior a 978 K, la descomposición no sería espontánea, sí sería estable.

b) $\chi_{\text{CO}} = 0,10; \chi_{\text{CO}_2} = 0,9 \quad T = \frac{40800}{41,7 + 1,987 \ln \left(\frac{1}{1} \frac{0,9}{0,1^2} \right)} = 806 \text{ K}$

Inferior a 978 K, la descomposición sí sería espontánea, no sería estable.