

B2. El percentatge de dissociació de l'aigua a 1500 K és $1,97 \cdot 10^{-2} \%$ y a 1000 K és $3,00 \cdot 10^{-5} \%$. Calcular la variació d'entalpia correspondent a la reacció:



en l'interval de temperatura indicat, suposant que la pressió d'equilibri és d'una atmosfera, que els gasos es comporten idealment i que la variació d'entalpia no depèn de la temperatura en l'interval de temperatura considerat.

El porcentaje de disociación del agua en 1500 K es $1,97 \cdot 10^{-2} \%$ y a 1000 K es $3,00 \cdot 10^{-5} \%$. Calcular la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



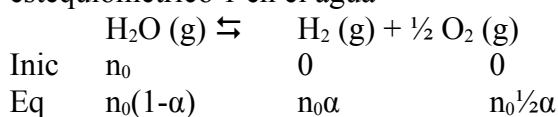
en el intervalo de temperatura indicado, suponiendo que la presión de equilibrio es de una atmósfera, que los gases se comportan idealmente y que la variación de entalpía no depende de la temperatura en el intervalo de temperatura considerado.

Referencias:

Casi idéntico a 2004-Galicia-Q2 y 2006-Baleares-A3

1000 problemas de química general; José Antonio Fidalgo Sánchez y Manuel Ramón Fernández Pérez, Editorial Everest, problema 11.53

Si planteamos la constante de equilibrio para la disociación con moles, y ponemos coeficiente estequiométrico 1 en el agua



El número de moles totales en el equilibrio es $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\frac{1}{2}\alpha = n_0 + n_0\frac{1}{2}\alpha = n_0(1 + \frac{1}{2}\alpha)$

Las fracciones molares en el equilibrio son

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = \frac{(1-\alpha)}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$$

$$\chi_{\text{H}_2} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = \frac{\alpha}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$$

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$$

Con las fracciones molares planteamos la constante K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\chi_{\text{H}_2} P_T (\chi_{\text{O}_2} P_T)^{\frac{1}{2}}}{\chi_{\text{H}_2\text{O}} P_T} = P_T^{\frac{1}{2}} \frac{\frac{\alpha}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)^{\frac{1}{2}}}}{(1-\alpha)} = P_T^{\frac{1}{2}} \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} (1 + \frac{1}{2}\alpha)^{\frac{1}{2}} (1-\alpha)}$$

$$K_p = P_T^{\frac{1}{2}} \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{(2+\alpha)^{\frac{1}{2}} (1-\alpha)}$$

Calculamos el valor a cada temperatura: el valor de la presión total es aproximadamente el mismo a las dos temperaturas porque el % de disociación es muy bajo y el gas disociado casi no contribuye a la presión, ya que su fracción molar y su presión parcial es muy baja.

$$K_p(1500\text{ K}) = 1^{\frac{1}{2}} \frac{(1,97 \cdot 10^{-4})^{\frac{3}{2}}}{(2 + 1,97 \cdot 10^{-4})^{\frac{1}{2}} (1 - 1,97 \cdot 10^{-4})} = 1,955 \cdot 10^{-6}$$

$$K_p(1000\text{ K}) = 1^{\frac{1}{2}} \frac{(3 \cdot 10^{-7})^{\frac{3}{2}}}{(2 + 3 \cdot 10^{-7})^{\frac{1}{2}} (1 - 3 \cdot 10^{-7})} = 1,162 \cdot 10^{-10}$$

Las constantes deben salir muy bajas, el coeficiente de disociación es muy pequeño
Si utilizamos la ecuación de Van't Hoff

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \left(\frac{1,955 \cdot 10^{-6}}{1,162 \cdot 10^{-10}} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{0,082} \left(\frac{1}{1500} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\Delta H^\circ = 2394 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{101325\text{ Pa}}{1\text{ atm}} \cdot \frac{1\text{ m}^3}{10^3\text{ L}} = 242,6\text{ kJ/mol}$$

La variación de entalpía de la disociación es positiva, es un proceso endotérmico

Como se pide la variación de entalpía de la reacción inversa, y con coeficiente estequiométrico 2 en el agua, utilizando la ley de Hess la variación de entalpía es

$$\Delta H^\circ = -2 \cdot 242,6 = -485,2\text{ kJ}$$

>Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

La reacción directa de la que se pide la variación de entalpía es la combustión del hidrógeno gas, y tiene variación de entalpía negativa ya que es exotérmico.

Validación: consultando el valor de entalpía de combustión del hidrógeno, es -286 kJ/mol, y para la reacción del enunciado 572 kJ/mol H_2 <https://es.wikipedia.org/wiki/Dihidrogeno#Combusti.C3.B3n>