

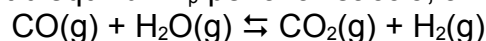


### Model 3

3. Donades les següents entalpies lliures estàndard de formació a 25 °C:

CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	
-137,27	-394,40	-228,60	-237,20	kJ/mol

a) Calculeu  $\Delta G^\circ$  i la constant d'equilibri  $K_p$  per a la reacció, a 25 °C,



b) Calculeu la pressió de vapor de l'aigua a 25 °C

c) Es mesclen CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> de manera que la pressió parcial de cadascun és de 1,00 atm i la mescla es posa en contacte amb un excés d'aigua líquida. Quina és la pressió parcial de cada gas a l'equilibri a 25 °C?. Se suposa que el volum ocupat per la mescla gasosa és constant.

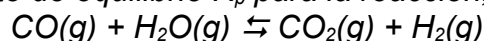
( $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  )

### Modelo 3

3. Dadas las siguientes entalpías libres estándar de formación a 25 °C:

CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	
-137,27	-394,40	-228,60	-237,20	kJ/mol

a) Calcule  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción, a 25 °C,



b) Calcular la presión de vapor del agua a 25 °C

c) Se mezclan CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> de forma que la presión parcial de cada uno es de 1,00 atm y la mezcla se pone en contacto con un exceso de agua líquida. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas en el equilibrio a 25°C ?. Se supone que el volumen ocupado por la mezcla gaseosa es constante.

( $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

Comentado por leprofe, opositora en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253#p18693>

¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio? An. Quím. 2013, 109(1), 34–37 Ana Quílez-Díaz y Juan Quílez-Pardo

<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4208013.pdf>

“el valor numérico correcto de  $K_p$ , ya que es idéntico al de  $K^\circ$  cuando  $p_i$  se miden en bar”

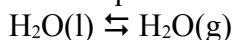
Expresamos resultados con 5 cifras significativas, como datos del enunciado, aunque en cálculos intermedios usemos más precisión.

a)  $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{ productos} - \Delta G^\circ \text{ reactivos} = \Delta G^\circ(\text{CO}_2) + \Delta G^\circ(\text{H}_2) - (\Delta G^\circ(\text{CO}) + \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O(g)})) =$   
 $\Delta G^\circ = -394,40 - 0 - (-137,27 - 228,60) = -28,53 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{28,53 \cdot 10^3}{8,314 \cdot (273+25)}} = 100238$$

$K_p = 100240$  (adimensional en este caso)

b) La presión de vapor es la presión asociada al equilibrio entre el agua líquida y el agua gaseosa



$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{ productos} - \Delta G^\circ \text{ reactivos} = \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = -228,60 - (-237,20) = 8,6 \text{ kJ/mol}$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-8,6 \cdot 10^3}{8,314 \cdot (273+25)}} = 0,031081568 \text{ bar}$$

> En la expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y  $K_p$  realmente interviene  $K^\circ$ , y son equivalentes numéricamente si se expresa en bar.

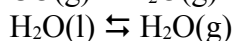
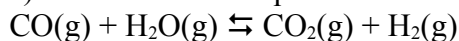
Usando la definición de  $K_p$ , tomando actividades gases como presión parcial y unidad para líquidos



$$K_p = P_{H_2O(g)} = 0,031081568 \text{ bar} = 31082 \text{ Pa} = 31,082 \text{ hPa} = \frac{3108,2}{101325} = 0,030677 \text{ atm}$$

Validación resultado: [http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/pvh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/pvh2o.pdf) 31,699 hPa a 25 °C

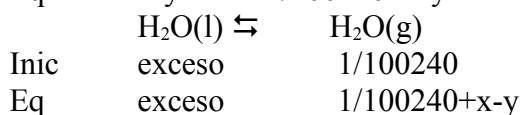
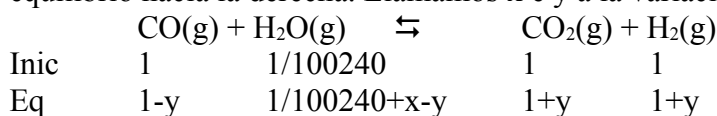
c) Tenemos varios equilibrios simultáneamente



Si inicialmente teníamos presiones parciales de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> de 1 atm y equilibrio, podemos calcular la presión parcial inicial de H<sub>2</sub>O (g) usando la constante de equilibrio, antes de que hubiera contacto con agua líquida.

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \Rightarrow 100240 = \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot P_{H_2O}} \Rightarrow P_{H_2O} = \frac{1}{100240} \text{ atm}$$

Al poner en contacto con agua líquida, la presión de vapor aumentará, lo que desplazará el primer equilibrio hacia la derecha. Llamamos x e y a la variación de presión, medida en atmósferas



En el equilibrio a 25 °C del vapor da agua  $0,030677 = 1/100240+x-y$ , luego  $x-y=0,030677 \text{ atm}$

(la presión parcial de agua inicial era despreciable, la constante es alta y está muy desplazado a la derecha)

Utilizando la constante de equilibrio

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \Rightarrow 100240 = \frac{(1+y)^2}{(1-y) \cdot 0,030677}$$

$$3075,06248 - 3075,06248 y = 1 + 2 y + y^2$$

$$y^2 + 3077,06248 y - 3074,06248 = 0$$

$$y = \frac{-3077,06248 \pm \sqrt{3077,06248^2 - 4 \cdot (-3074,06248)}}{2}$$

$$y = \frac{-3077,06248 \pm 3079,059881805}{2} = \frac{-3078}{2} = -0,9987009025 \text{ atm}$$

Las presiones finales, expresadas con 5 cifras significativas (también podríamos usar 3 cifras como la presión de 1,00 atm dada)

$$P_{CO} = 1 - 0,9987009025 = 0,0012991 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = 0,030677 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = 1 + 0,9987009025 = 1,9987 \text{ atm}$$

Comprobamos  $\frac{1,9987^2}{0,0012991 \cdot 0,030677} \approx 100240$