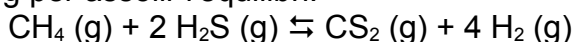
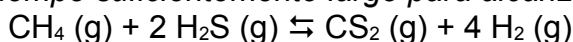


A5. Una mescla de 2 mol de metà i 1 mol de sulfur d'hidrogen s'han introduït en un recipient buit, després s'ha escalfat fins a 727 °C i s'ha mantingut a aquesta temperatura durant un temps prou llarg per assolir l'equilibri:



- a) Calculeu el volum del recipient.
b) Determineu el valor de les constants d'equilibri K_p , K_c i K_x a 727 °C

A5. Una mezcla de 2 mol de metano y 1 mol de sulfuro de hidrógeno se han introducido en un recipiente vacío, luego se ha calentado hasta 727 °C y se ha mantenido a esta temperatura durante un tiempo suficientemente largo para alcanzar el equilibrio:



- a) Calcule el volumen del recipiente.
b) Determinar el valor de las constantes de equilibrio K_p , K_c y K_x a 727 °C

Referencias:

Problemas de química; Henry O. Daley, Robert F. O'Malley, problema 11-49

<https://books.google.es/books?id=qniJqzwFzpYC&pg=PA204&lpg=PA204>

https://www.uam.es/docencia/revero00/docs/equil_quimico_problemas_propuestos.pdf problema 5

https://www.u-cursos.cl/faciqyf/2010/2/FBQI2204/6/material_docente/previsualizar?

[id_material=565094](https://www.u-cursos.cl/faciqyf/2010/2/FBQI2204/6/material_docente/previsualizar?id_material=565094) Problema 6

https://www.saddleback.edu/faculty/cabel/Saddleback/Chapter_13_files/chem1B-ws3-ICE.pdf

problema 6

Thermodynamic Properties Of Individual Substances: Elements And compounds; L. V. Gurvich, I. Veyt; <https://books.google.es/books?id=b83PO5B88HMC&pg=PA211>

Ein Beitrag zur Entfernung von organisch gebundenem Schwefel aus technisen Gasen, 1951

<http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:33917/eth-33917-02.pdf#page=55>

Gleichgewichtskonstanten (constante de equilibrio), para la reacción inversa del enunciado
 $6,9 \cdot 10^{-4}$ a 750 °C

$5,1 \cdot 10^{-3}$ a 700 °C

$1,41 \cdot 10^3$ a 500 °C, creciendo de valor a medida que disminuye la temperatura

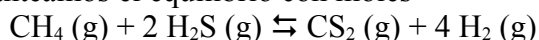
Se cita que la potencias 4 y 2 en el equilibrio suponen mucho error en datos.

Comentado por leprofe, opositora y sleepylavoisier en

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253#p18667>

Regla de las fases de Gibbs https://es.wikipedia.org/wiki/Regla_de_las_fases_de_Gibbs

a y b) Planteamos el equilibrio con moles



Inic 2 1 0 0

Eq 2-x 1-2x x 4x

En número de moles totales en el equilibrio es $n_1 = 2-x+1-2x+x+4x = 3+2x$

Utilizando la ley de los gases ideales

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

Necesitamos información sobre la presión total y disociación, que enunciado no da.

Asumiendo que enunciado es correcto y no faltan datos, podríamos interpretar que se introduce a temperatura ambiente (25 °C) y a 1 atm ya que luego se indica que se calienta, y que a esta temperatura la disociación no es relevante (este apartado no depende de saber nada de

disociación), por lo que tenemos 3 mol de gas en total

> Usamos $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}$ que no es dato

$$V = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 73,3 \text{ L}$$

Para apartado b usamos definiciones de constantes

$$K_p = \frac{P_{\text{CS}_2} P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{S}}^2} = \frac{P_T^5 \chi_{\text{CS}_2} \chi_{\text{H}_2}^4}{P_T^3 \chi_{\text{CH}_4} \chi_{\text{H}_2\text{S}}^2} = \left((3+2x) \cdot \frac{RT}{V} \right)^2 \frac{1}{(3+2x)^2 (2-x)(1-2x)^2} \frac{x \cdot (4x)^4}{(2-x)(1-2x)^2}$$

$$K_p = \left(\frac{RT}{V} \right)^2 \frac{4^4 x^5}{(2-x)(1-2x)^2}$$

Aunque aproximemos x pequeño y en denominador cambiemos $(2-x)(1-2x)^2$ por $2 \cdot 1$, tenemos una ecuación con dos incógnitas: K_p y x (asumiendo conocido el valor de V y T)

Si suponemos que la presión es 1 atm por ser un recipiente de émbolo móvil en equilibrio con el exterior, no solucionamos el problema, ya que el volumen pasa a ser incógnita.

Asumimos que faltan datos en el enunciado: para hacer un enunciado completo buscamos información

-No asumimos disociación nula inicialmente

-En ejercicio 11-49 de las referencias que cita Terres y Sasse indica presiones parciales CS_2 , H_2 , CH_4 y H_2S de 407,0, 270,6, 67,9 y 14,4 mm Hg respectivamente, lo que suma 759,9 mmHg y nos da un valor real de K_p a 650 °C para la reacción del enunciado de $1,55 \cdot 10^8 \text{ mmHg}^2$, 268 atm^2

-En la referencia de Terres y Sasse de 1951 la constante para 650 °C (que se da para la reacción inversa) tiene dos valores; $8,8 \cdot 10^{-2}$ y $1,46 \cdot 10^{-1}$ (texto indica que al haber cuartas potencias hay mucho error), lo que supone constantes directas 11,36 y 6,85. No se indican unidades; si son mmHg^2 que usa otra referencia que cita Terres y Sasse supondrían aproximadamente $2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^2$ y $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^2$.

-En ejercicio UAM se da presión en el equilibrio es 762 torr a 700 °C con valor reacción inversa $3,31 \cdot 10^{-4}$ que para la directa es 3021, no indica unidades, se puede asumir atm^2 .

-En ejercicio se indica presión total 0,92 atm y la presión parcial de hidrógeno en el equilibrio de hidrógeno es 0,20 atm con mismas cantidades iniciales. Con ese dato se obtiene el valor de volumen de 300 L pero una K_p de $5 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^2$ que aproximadamente la inversa de la que parece correcta.

Planteamos de manera general asumiendo que son datos la presión total y la presión parcial del H_2 en el equilibrio. Buscamos un valor de K_p "similar" a las referencias: son variables, y además es confuso el valor al no citarse unidades, pero parece claro que en equilibrio a esta temperatura el equilibrio está desplazado hacia el H_2 , que tendrá una presión parcial importante, y K_p debe ser mayor que la unidad.

$$T = 273 + 727 = 1000 \text{ K}$$

Usando la definición de presión parcial $P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} P_T = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} P_T \Rightarrow n_T = n_{\text{H}_2} \frac{P_T}{P_{\text{H}_2}}$

Combinando con el equilibrio $3 + 2x = 4x \frac{P_T}{P_{\text{H}_2}} \Rightarrow x = \frac{3}{4 \frac{P_T}{P_{\text{H}_2}} - 2}$

Utilizamos el dato de la presión parcial de hidrógeno $V = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{P_{\text{H}_2}} = \frac{4x RT}{P_{\text{H}_2}} = 12 \frac{RT}{4P_T - 2P_{\text{H}_2}}$

Resolvemos con enunciado que indicase “se alcanza el equilibrio con una presión de 1 atm y una presión parcial de H₂ de 0,4 atm”

> Hay que tener presente que $1-2x$ debe ser positivo para que tenga sentido, y por ejemplo la combinación

> En apartado a hemos calculado valor de volumen 73,3 L asumiendo que la disociación no era relevante, pero ahora no usamos ese valor porque estamos planteando una disociación genérica. Realmente al estar “inventando” cada apartado es orientativo.

Sustituyendo con valores numéricos $P_T = 1$ atm y $P_{H_2} = 0,4$ atm

$$x = \frac{3}{4 \frac{1}{0,4} - 2} = 0,375 \text{ mol gas} \quad V = 12 \frac{0,082 \cdot 1000}{4 \cdot 1 - 2 \cdot 0,4} = 25,625 \text{ L}$$

Sustituyendo para obtener constante

$$K_p = \left(0,082 \cdot \frac{1000}{410}\right)^2 \frac{4^4 0,375^5}{(2 - 0,375)(1 - 2 \cdot 0,375)^2} = 1,397 \text{ atm}^2$$

Relacionando constantes

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{1,397}{(0,082 \cdot 1000)^2} = 2,078 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n} \Rightarrow K_x = \frac{1,397}{1^2} = 1,397$$