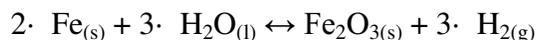


Equilibrio Fase Gas - Problemas

Magín Torres R.
magtorre@ing.uchile.cl

Problema 1

Calcule la presión de Hidrógeno a 30°C en la siguiente reacción:



Datos:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = 33290 \text{ [J]}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = 215.16 \text{ [J/}^\circ\text{K]}$$

invariantes con la temperatura.

Solución:

$$\Delta G_0 = 33290[\text{J}] - 303 \text{ [}^\circ\text{K]} \cdot 215.16 \text{ [J/}^\circ\text{K]} = -31903.5 \text{ [J]}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln(K_p)$$

en el equilibrio $\Delta G = 0$

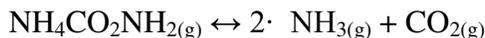
$$K_p = \exp(-\Delta G_0/R \cdot T) = \exp(+31903.5/8.314 \cdot 303) = 316285.3$$

$$K_p = (P_{\text{H}_2})^3 \rightarrow P_{\text{H}_2} = 68.13 \text{ [atm]}$$

(En la constante de equilibrio juegan sólo los gases)

Problema 2

Un reactor de 2 litros se carga con 0.1 mol de carbamato de amonio gaseoso, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_{2(g)}$. El carbamato se descompone según la reacción:



Una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra que a 40°C la presión total de la mezcla de gases es 2.56 atm.

En otro experimento se carga un reactor de 5 litros con carbamato gaseoso hasta alcanzar una presión de 2 atm, antes de que el carbamato comience a reaccionar. Calcule la temperatura para la cual la descomposición de carbamato sea de un 70%

Datos:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -562 \text{ kJ}$$

$$R = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{ }^\circ\text{K} = 1.98 \text{ cal/mol} \cdot \text{ }^\circ\text{K} = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{ }^\circ\text{K}$$

asuma que las entalpías son invariantes con la temperatura

Solución:

Ojo que se tienen dos experimentos, ambos a temperaturas distintas. Recuerden que el K_p depende de la temperatura y que existe una relación entre $K_p(T_1)$ y $K_p(T_2)$.

En equilibrio en fase gas, podemos trabajar tanto con presiones como con moles. Recuerden que la constante de equilibrio se expresa como presiones parciales, y las presiones parciales equivalen a la presión total por la fracción molar. Es decir:

$$P_i = (n_i/n_{\text{total}}) \cdot P_{\text{total}} = \chi_i \cdot P_{\text{total}} \quad \Sigma \chi_i = 1$$

En el caso uno, nos hablan de que la presión total de la mezcla de gases *una vez alcanzado el equilibrio es 2.56 [atm]*, esto corresponde a la presión total en el equilibrio. Si tenemos temperatura, presión y volumen en el equilibrio; calculamos el número de moles en el equilibrio con $P_{\text{eq}} \cdot V_{\text{eq}} = n_{\text{eq}} \cdot R \cdot T_{\text{eq}}$

$$n = 2.56 \cdot 1 / 0.082 \cdot 313 = 0.2$$

moles	Inicio	Equilibrio
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	0.1	$0.1 - x$
NH_3	0	$+2 \cdot x$
CO_2	0	$+x$
Total	0.1	$0.1 + 2 \cdot x$

$$0.2 = 0.1 + 2 \cdot x, \text{ por lo tanto } x = 0.05$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3} \cdot P}{n_{\text{total}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{\text{CO}_2} \cdot P}{n_{\text{total}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} \cdot P}{n_{\text{total}}}\right)} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_{\text{CO}_2} \cdot P^2}{n_{\text{total}}^2 \cdot n_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}} = \frac{(0.1)^2 (0.05) \cdot (2.56)^2}{(0.2)^2 \cdot (0.05)} = 1.64 \text{ a } 40^\circ\text{C}$$

Para el segundo experimento, se tiene que la Presión inicial es 2 [atm] y que el grado de descomposición o *disociación* es de un 70%. Ahora llenamos la tabla con presiones y no con moles.

moles	Inicio	Equilibrio
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	2	$2 - 1.4$
NH_3	0	$+2.8$
CO_2	0	$+1.4$

Entonces

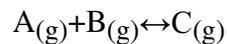
$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}} = \frac{(2.8)^2 \cdot 1.4}{0.6} = 18.29$$

La relación entre K_p y T , viene dada por

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_{rxn}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$
$$\ln\left(\frac{18.29}{1.64}\right) = \frac{562000}{8.314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{313}\right)$$
$$T_2 = 309.54 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Problema 3

Considere la siguiente reacción a 25°C



Donde $\Delta H_o = -0.7$ [kcal/mol] y $\Delta S_o = -6.0$ [cal/mol· °K]

Si se mezcla inicialmente 1 mol de A, 1 mol de B y un mol de C en un reactor de 10 [lt] de volumen a 1000°K :

- ¿En qué sentido se desplazará la reacción?
- ¿Cuál será la composición en el equilibrio?
- ¿A qué temperatura se debería trabajar para que la composición inicial no cambie?
- ¿Qué volumen debería tener el reactor para que a 1000°K reaccione un 50% de A y B para generar C?

Datos:

- Suponga que ΔH_o y ΔS_o son invariantes con la temperatura
- $R = 2$ [cal/mol °K] = 0.082 [lt· atm/mol· °K]

Solución:

Lo primero, en todos los problemas sabíamos la dirección de la reacción... Ahora no lo sabemos, pero tenemos algunos datos. En clase auxiliar se dijo que a veces se necesitaba calcular un K' que era con las concentraciones, presiones, etc... iniciales y lo comparábamos con K_p . Es esto lo que vamos a usar:

Calculo K_p , esto lo hago con los datos de enunciado y con las dos ecuaciones de siempre:

- $\Delta G_o = \Delta H_o - T \cdot \Delta S_o$
- $\Delta G = \Delta G_o + R \cdot T \cdot \ln(K_p)$

Como K_p está en el equilibrio, entonces $\Delta G = 0$. Así reemplazo 1) en 2) y utilizo el dato de la temperatura a 1000°K (la reacción ocurre a esa temperatura). Como ΔH_o y ΔS_o son invariantes con la temperatura (dato de enunciado) no me preocupo de calcular el cambio con Kirchoff (la fórmula de termoquímica de la integral).

Entonces:

$$K_p = \exp\left(-\frac{(\Delta H_o - T \cdot \Delta S_o)}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{(-700[\text{kcal/mol}] + 1000[^\circ\text{K}]) \cdot 6[\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}]}{2[\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}] \cdot 1000^\circ\text{K}}\right) = 0.07$$

Tengo 1 mol de A, B y C... Calculo K' (que se calcula igual que el Kp). El número de moles de A, B y C lo tengo, por ende tengo el número de moles totales y lo único que me falta es la presión... La calculo con $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, el Volumen del reactor es 10[lit], $R = 0.082$ [lit · atm/mol · °K], $T = 1000^\circ\text{K}$ y $n = 3$ [mol]. Por lo tanto $P = 24.6$ [atm].

Ahora, me doy una dirección, por ejemplo que vaya hacia la derecha... entonces según esto mi producto será sólo C (numerador) y mis reactantes A y B (denominador).

$$K' = \frac{\left(\frac{n_C}{n_t} \cdot P\right)}{\left(\frac{n_B}{n_t} \cdot P\right) \left(\frac{n_A}{n_t} \cdot P\right)} = \frac{n_C \cdot n_t}{n_A \cdot n_B \cdot P} = \frac{1 \cdot 3}{1 \cdot 1 \cdot 24.6} = 0.12$$

Acá $K' > K_p$. Entonces K' tiene que disminuir. Esto se consigue aumentando la cantidad de A y B (denominador) y disminuyendo C. O sea, según la tabla...

	inicio	equilibrio
A	1	1+x
B	1	1+x
C	1	1-x
Total	3	3+x

La reacción entonces se desplaza hacia la izquierda...

Como tenemos ya la tabla, sólo nos basta calcular el x y con esto finalmente las concentraciones en el equilibrio. Ocupo el Kp y no el K', porque el Kp es la constante de equilibrio.

$$K_p = \frac{(1-x) \cdot (3+x)}{(1+x) \cdot (1+x) \cdot 24.6} = 0.07$$

Las soluciones son $x_1 = 0.21$ y $x_2 = -2.21$. Tomo la primera, porque con la segunda se obtendrían moles negativos... Así rellenando la tabla las concentraciones en el equilibrio serán:

$$\begin{aligned} A &= 1 + 0.21 = 1.21 \text{ [mol]} \\ B &= 1 + 0.21 = 1.21 \text{ [mol]} \\ C &= 1 - 0.21 = 0.79 \text{ [mol]} \\ \text{Total} &= 3 + 0.21 = 3.21 \text{ [mol]} \end{aligned}$$

La temperatura para la cual la composición inicial no cambie... Esto significa que debemos calcular la temperatura para la cual existe un K_p en el cual el equilibrio químico se consigue con 1 mol de A , 1 mol de B y 1 mol de C. Es decir que para ese K_p los tres compuestos se encuentran en equilibrio estequiométrico. Nosotros ya calculamos K' , éste equivaldría a ese K_p que andamos buscando. Se calcula como siempre...

Con las dos ecuaciones de siempre

- 1) $\Delta G_o = \Delta H_o - T \cdot \Delta S_o$
- 2) $\Delta G = \Delta G_o + R \cdot T \cdot \ln(K_p)$

Acá $K_p = K'$, entonces despejo T (como lo que hicimos en clase auxiliar)
Entonces

$$-R \cdot T \cdot \ln(K') = \Delta H_o - T \cdot \Delta S_o$$

$$T = \frac{\Delta H_o}{\Delta S_o - R \cdot \ln(K')} [^\circ \text{K}] = \frac{-700[\text{cal/mol}]}{-6[\text{cal/mol} \cdot ^\circ \text{K}] - 2[\text{cal/mol} \cdot ^\circ \text{K}] \ln(0.12)} = 397.85 [^\circ \text{K}]$$

Por último nos piden el volumen del reactor para que reaccione un 50% (eficiencia del 50%) a 1000°K. Ocupamos el $K_p = 0.07$ puesto que éste es el valor de K_p para esa temperatura (recuerden que todas las demás cosas pueden ser invariantes con la temperatura menos el K_p). ¿Cuál sería el K_p a 397.85 [°K]? $K_p = 0.12$.

Así, si ponemos 1 mol de A y 1 mol de B, y reacciona el 50%, $x = 0.5 \cdot 1 = 0.5$, y la reacción va la derecha.

	inicio	equilibrio	equilibrio
A	1	1 - x	0.5
B	1	1 - x	0.5
C	0	0 + x	0.5
Total	2	2 - x	1.5

Calculamos la presión necesaria para que pase eso...

$$K_p = \frac{n_C \cdot n_T}{n_A \cdot n_B \cdot P} \rightarrow P = \frac{n_C \cdot n_T}{n_A \cdot n_B \cdot K_p} = \frac{0.5 \cdot 1.5}{0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.07} = 42.86 [\text{atm}]$$

Por lo tanto el volumen será $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (ojo que n son los moles totales). con $P = 42.86 [\text{atm}]$, $n = 1.5 [\text{mol}]$, $T = 1000 [^\circ \text{K}]$, $R = 0.082 [\text{atm} \cdot \text{lt/mol} \cdot ^\circ \text{K}]$.

$$V = 2.87 [\text{lt}]$$