

Clase Auxiliar Jueves 25 de Octubre 2007

Equilibrio Químico

Profesor: Jorge Manzur S.
Profesor Auxiliar: Julio Díaz M.

Conceptos Previos

Dada la siguiente reacción:

	aA	bB	↔	cC	dD
Inicio	A ₀	B ₀		0	0
Equilibrio	A ₀ + x	B ₀ + (b/a)x		(c/a)x	(d/a)x

Donde a, b, c, d (letras minúsculas) se llaman coeficientes estequiométricos, indican en que proporciones se realiza la reacción. En un tiempo inicial (t=0) entran A₀ moles de A y B₀ moles de B. Después de un tiempo cualquiera, ambos reactantes han reaccionado para formar productos, esto lo hacen de la siguiente manera:

Reaccionan "x" moles de A con "(b/a)·x" moles de B, para formar "(c/a)·x" moles de C y "(d/a)·x" moles del compuesto D.

En el equilibrio se cumple que: $K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ (donde [] significa concentración)

O que $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ (donde P, son presiones parciales)

La razón entre las presiones parciales de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos y las presiones parciales de los reactantes elevado a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es UNA CONSTANTE llamada "constante de equilibrio".

La gracia de esta constante es que sólo depende de la temperatura, es decir:

Si varía la presión en el sistema, $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ NO varía.

Si varía el volumen en el sistema, $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ NO varía.

Si varían las cantidades (o los moles) de los compuestos, $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ NO varía.

Es más, esta constante se relaciona con la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

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

y sabemos además, que en un equilibrio $\Delta G=0$

$$\Delta G_0 = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_p$$

esta ecuación casi siempre va acompañada de: $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$.

La relación entre ambas constante es $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, donde $\Delta n = c + d - a - b$.

La relación entre dos constante está dada por la ecuación de **Van't Hoff**:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Definamos fracciones molares como "x_i": $x_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles totales}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}$

Y definimos presiones parciales como "P_i": $P_A = x_A \cdot P_T$ en donde P_T es la presión total.
Y $P_A + P_B + P_C + P_D = P_T$.

P1. Para la siguiente reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ Si inicialmente se tienen 5 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 3 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$, cual será la composición en el equilibrio a la temperatura de 1500 K.

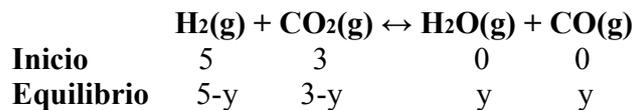
Datos a 25°C:

	S^0 [cal/mol·k]	ΔH_f^0 [kcal/mol]
$\text{H}_2(\text{g})$	31.34	-
$\text{CO}_2(\text{g})$	51.1	-94.1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	45.1	-57.8
$\text{CO}(\text{g})$	47.3	-26.4

Suponer que la entalpía (H) y la entropía (S) son independientes de la temperatura.

Solución:

Primero vemos si la reacción está equilibrada: hay 2 H, 2 O y 1 C a ambos lados.



En donde los moles totales en el equilibrio serán: $n_T = 5 - y + 3 - y + y + y = 8$

En donde las fracciones molares y las presiones parciales serán:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} = \frac{5-y}{8} & P_{\text{H}_2} &= x_{\text{H}_2} \cdot P_T = \frac{5-y}{8} \cdot P_T \\
 x_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} = \frac{3-y}{8} & P_{\text{CO}_2} &= x_{\text{CO}_2} \cdot P_T = \frac{3-y}{8} \cdot P_T \\
 x_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_T} = \frac{y}{8} & P_{\text{H}_2\text{O}} &= x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T = \frac{y}{8} \cdot P_T \\
 x_{\text{CO}} &= \frac{n_{\text{CO}}}{n_T} = \frac{y}{8} & P_{\text{CO}} &= x_{\text{CO}} \cdot P_T = \frac{y}{8} \cdot P_T
 \end{aligned}$$

y la constante de equilibrio será:

$$K_p = \frac{\frac{y}{8} \cdot P_T \cdot \frac{y}{8} \cdot P_T}{\frac{5-y}{8} \cdot P_T \cdot \frac{3-y}{8} \cdot P_T} = \frac{\frac{y \cdot y}{8 \cdot 8}}{\frac{5-y}{8} \cdot \frac{3-y}{8}} = \frac{y^2}{(5-y) \cdot (3-y)}$$

pero no conozco ni K_p ni “ y ”, así que de alguna forma debo calcular una de las dos.

$$\Delta H = H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{H}_2} - H_{\text{CO}_2} = -26.4 + -57.8 - 0 - -94.1 = 9.9 \text{ [kcal/mol]} = 9900 \text{ [cal/mol]}$$

$$\Delta S = S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{CO}_2} = 47.3 + 45.1 - 51.1 - 31.34 = 9.96 \text{ [cal/mol}\cdot\text{k]}$$

OJO

Sólo para este problema, en que ΔH (a 25°C) y ΔS (a 25°C) no dependen de la temperatura, puedo decir que ΔG calculado a continuación sirve a 1500 K.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 9900 \text{ [cal/mol]} - 1500 \text{ [k]} \cdot 9.96 \text{ [cal/mol}\cdot\text{k]} = -5040 \text{ [cal/mol]}$$

y ahora puedo calcular K_p :

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{5040}{1.987 \cdot 1500}\right) = 5.425$$

$$\begin{aligned} K_p = 5.425 &= \frac{y^2}{(5-y) \cdot (3-y)} \\ 5.425 \cdot (15 - 8 \cdot y + y^2) &= y^2 \\ 4.425 \cdot y^2 - 43.4 \cdot y + 81.375 &= 0 \\ y_1 = 2.525 & \quad y_2 = 7.283 \end{aligned}$$

pero sabemos que $y < 3$, ya que es esa la cantidad de moles de CO_2 que entra, así que **$y = 2.525$** .

Luego la composición en el equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2} = 5 - 2.525 = 2.475 \text{ moles}; \quad n_{\text{CO}_2} = 3 - 2.525 = 0.475 \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 2.525 \quad n_{\text{CO}} = 2.525$$

P2 Considere la siguiente reacción: $A(g) + B(g) \leftrightarrow C(g)$ donde:

$$\Delta H_{rxn}^0 = -700[\text{cal}] \text{ y } \Delta S_{rxn}^0 = -6\left[\frac{\text{cal}}{\text{k}}\right] \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Si se mezclan inicialmente 1 mol de A y 1 mol de B con 1 mol de C en un reactor de 10 litros de volumen a la temperatura de 1000 K.

a.- ¿En que sentido se desplazará la reacción hasta alcanzar el equilibrio?

b.- ¿Cuál será la composición en el equilibrio?

c.- ¿A qué temperatura se debería trabajar para conseguir que la composición inicial no cambie?

d.- ¿Qué volumen debería tener el reactor para que a la temperatura dada (1000 K) reaccione un 50% de A y B para generar C?

Indicación: la entalpía y la entropía son independientes de la temperatura.

Solución:

a.- El desplazamiento se obtiene comparando K_p con K , donde K es una constante para las condiciones dadas.

$$P_A = P_B = P_C = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 1000}{10} = 8.2[\text{atm}]$$

y la constante K será:

$$K = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B} = 0.122$$

y sabemos que la constante de equilibrio (K_p) se puede calcular como:

$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \cdot \Delta S_0 = -700 - 1000 \cdot (-6) = 5300[\text{cal}]$ ya que ΔH_0 y ΔS_0 son independientes de T

$$K_p = \exp\left(\frac{-5300}{1.987 \cdot 1000}\right) = 0.07$$

Se obtiene que $K > K_p$, por lo tanto $A(g) + B(g) \leftarrow C(g)$

Debemos hacer que la constante K disminuya su valor hasta alcanzar el valor de K_p . Para disminuir el valor de K , podríamos disminuir el valor de P_C o sea desplazar la reacción hacia la izquierda (\leftarrow), o lo podemos lograr aumentando el valor de A y de B o sea desplazando la reacción hacia la izquierda (\leftarrow).

b.- Conocido K_p , y el sentido en que se desplaza, podemos plantear el balance de los compuestos

	A	+	B	\leftrightarrow	C
Inicio	8.2		8.2		8.2
Equilibrio	8.2+x		8.2+x		8.2-x

(ojo, esta vez llené la tabla con presiones y no con moles, también resulta)

$$K_p = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B} = \frac{(8.2-x)}{(8.2+x)^2} = 0.07$$

$$x = 1.547 [\text{atm}]$$

$$P_A = P_B = 8.2 + 1.547 = 9.747$$

$$P_C = 8.2 - 1.547 = 6.653$$

c.- Para que se mantenga la composición inicial, ahora K_p debe ser igual a K , es decir:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -1.987 \cdot T \cdot \ln(0.122)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{esto es para cualquier T, ya que todos son independientes de T}$$

$$-R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \cdot \ln K} = \frac{-700}{-6 - 1.987 \cdot \ln(0.122)} = 390.5 [\text{k}]$$

d.- A $T=1000$ k para que reaccione el 50% de A, debe haber reaccionado entonces 0.5 ya que 0.5 es el 50% de 1.

	A	+	B	\leftrightarrow	C
Inicio	1		1		1
Equilibrio	1-0.5		1-0.5		1+0.5

(ojo, esta vez llené la tabla con moles y no con presiones)

lo que sucede es que debo calcular el valor de "V" el nuevo volumen del reactor, entonces es mejor que los valores de las presiones parciales queden en función de moles-temperatura- volumen para despejar V

$$P_A = P_B = \frac{(1-0.5)R \cdot T}{V^*} \quad P_C = \frac{(1+0.5)R \cdot T}{V^*}$$

$$K_p = 0.07 = \frac{\frac{(1+0.5)R \cdot T}{V^*}}{\left[\frac{(1-0.5)R \cdot T}{V^*} \right]^2} = \frac{1.5 \cdot V^*}{(0.5)^2 \cdot R \cdot T}$$

$$\Rightarrow V^* = \frac{0.07 \cdot R \cdot T \cdot (0.5)^2}{1.5} = 0.96 [lt]$$