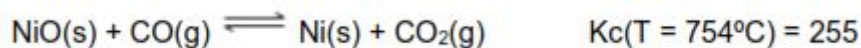


Problema Unidad 7

Se tiene la siguiente reacción:



a) ¿Cuánto vale Kp a 754°C? (Indique las suposiciones realizadas).

Escribamos Kp:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

El NiO y el Ni no aparecen en Kp porque son sólidos puros (en Kp solo aparecen los gases y las especies disueltas en solución). Ahora la idea sería expresar las presiones en función de las concentraciones, porque tengo Kc que es la constante en función de las concentraciones. Supongo gases ideales, $p = nRT/V = [] RT$ (donde [] es la concentración molar). Por lo tanto,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{[\text{CO}_2]RT}{[\text{CO}]RT} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = K_c = 255$$

Es decir, en este caso $K_p = K_c$ (esto ocurre porque hay el mismo número de moles de especies gaseosas en reactivos y productos).

b) En un recipiente de volumen fijo de 100 litros y termostatizado a 754°C, se coloca un 1 mol de cada uno de los reactivos. ¿Cuál será la relación [CO]/[CO₂] en el equilibrio?

La relación final de concentraciones estará dada por Kc siempre y cuando exista equilibrio. Es decir, siempre que existan los cuatro especies involucradas en la reacción:



Si en el recipiente se coloca 1 mol de NiO(s) y 1 mol de CO(g), parte de estos se transformarán en Ni(s) y CO₂(g) y, por lo tanto, las cuatro especies estarán presentes y existirá equilibrio químico. Hecha esta aclaración, en el equilibrio vale:

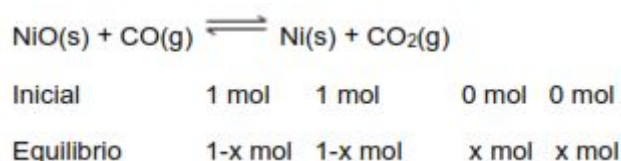
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = 255$$

Como me piden [CO]/[CO₂], hay que tomar la inversa:

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = 1/K_c = 0,0039$$

c) Sin hacer casi cuentas, ¿cuál será la relación final moles NiO/moles Ni?

Consideremos que x moles de reactivos se transforman en productos:



Acá es importante notar que, en el equilibrio, el número de moles de Ni(s) es igual a de CO₂(g) y el número de moles de NiO(s) es igual al de CO(g). Por lo tanto:

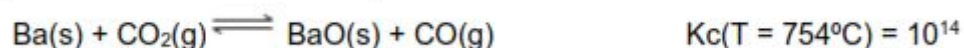
$$\frac{n(\text{NiO})}{n(\text{Ni})} = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}$$

Dividiendo tanto numerador como denominador por el volumen:

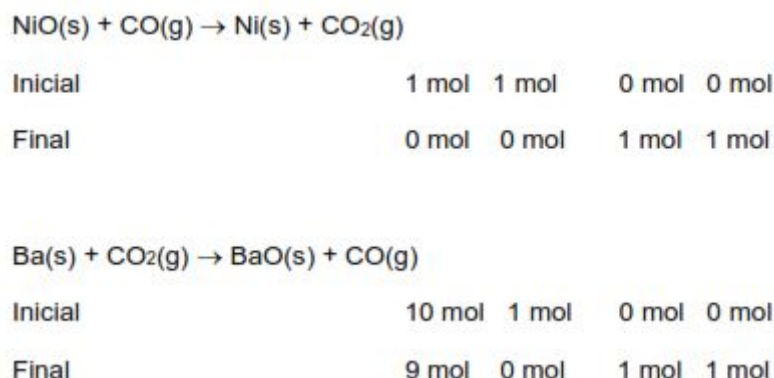
$$\frac{n(\text{NiO})}{n(\text{Ni})} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = 1/K_c = 0,0039$$

- d) **Se agregan ahora 10 mol de Ba al recipiente. Sabiendo que existe el siguiente equilibrio y sin hacer cuentas, ¿cuál será la composición final aproximada del sistema?**

Veamos la reacción con Ba:



La constante de equilibrio es 10¹⁴!!!. Es decir, esta reacción ocurrirá prácticamente en forma completa. Por lo tanto, todo el CO₂ en el sistema reaccionará con Ba. Esto desplazará la reacción del NiO hacia productos para formar más CO₂ hasta que todo el NiO se convierta en Ni, y luego todo el CO₂ se convierta en BaO. Se puede pensar todo el proceso como dos reacciones que ocurren en forma secuencial:



Por lo tanto, en el sistema final habrá 1 mol de BaO, 1 mol de CO(g), 1 mol de Ni, 9 mol de Ba, 0 mol de CO₂ y 0 mol de NiO

- e) Señalá si la siguiente afirmación (en negro), es correcta o incorrecta. Si la considerás incorrecta, explicá en pocos renglones por qué. Si, en cambio, la considerás correcta, elegí cuál de las posibles o aparentes justificaciones que se ofrecen (en azul) resulta apropiada, y explicá en pocos renglones por qué descartás las otras.

La K_{eq} aumenta al aumentar la temperatura cuando el $\Delta_r H^0$ es positivo (reacción endotérmica).

i) Porque al aumentar la temperatura la reacción se hace más rápida y se obtiene mayor cantidad de producto.

ii) Porque la relación $\ln \left(\frac{K_{eq}(T_1)}{K_{eq}(T_2)} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ muestra que, como para una reacción endotérmica el factor $\Delta_r H^0/R$ es positivo, si $T_1 > T_2$ (y por lo tanto todo el segundo miembro es positivo), $K_{eq}(T_1)$ debe ser mayor que $K_{eq}(T_2)$ (dado que $\ln K_{eq}$ también aumenta cuando aumenta K).

iii) Porque al ser endotérmica la reacción, la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos y por lo tanto aumentará Q (cociente de reacción).

Respuesta:

La afirmación es correcta y la justificación apropiada es la ii)

La i) es incorrecta. La K_{eq} determina el estado final del sistema, no la velocidad con la que se llega a él. Es decir, la velocidad de reacción no influye en la cantidad de producto en el estado de equilibrio

La iii) es incorrecta. Aunque la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos, esto no afecta a Q , ya que está relacionada con la proporción de reactivos y productos, y no con sus entalpías.