

III- OREKA KIMIKOA

1. Burdina(II) oxidoaren erredukzioa, 1000 °C-tan, ondoko erreakzioaren bidez gertatzen da:



10,0 L-ko ontzi batean 20,0 g FeO eta 5 g Fe daude; ondoren CO sartzen da 298 K-etan presioa 1,20 atm izan arte. Gero 2L-ko ontzi bateko CO₂(g) gehitzen da presioa 1,65 atm izan arte. Bukatzeko temperatura 1000 °C-raino altxatzen da.

- a. Sistema orekan dagoenean, osagai bakoitzaren mol kopurua eta presio totala kalkulatu.
- b. Oreka lortu ondoren, temperatura 1200 °C-ra igotzen bada, zein izango da osagai bakoitzaren bukaerako presioa?

Datuak:	$\Delta_c H^\circ(\text{CO}, g) = -282,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	S°				
	$\Delta_f H^\circ(\text{FeO}, s)$		CO ₂ (g)	CO(g)	Fe(s)	FeO(s)

a. Oreka Egoera

PLANTEAMENDUA

Erreakzioa gertatzeko erreaktibo eta produktu guztiak sartzen dira. Oreka lortzeko erreakzioa zein norabidetan gertatuko den ezagutu behar da. Horretarako oreka-konstantea eta erreakzio-zatidura alderatu behar dira. Ondoren kalkuluak egin daitezke.

PROZEDURA

Oreka-konstantea:

Ditugun datuak analizatuz, 1000 °C-tan K lortzeko erreakzioaren $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ }^\circ\text{C})$ behar dugu eta horretarako erreakzioaren $\Delta_r H^\circ$ eta $\Delta_r S^\circ$ kalkulatu ditugu.

• $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) + \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, s) - \Delta_f H^\circ(\text{FeO}, s) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}, g)$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CO}, g) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}, g)$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{CO}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{FeO}, s) = -282,69 - (-278,22) = -4,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + S^\circ(\text{Fe}, \text{s}) - S^\circ(\text{FeO}, \text{s}) - S^\circ(\text{CO}, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\circ = 213,74 + 27,28 - 53,922 - 197,67 = -10,572 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

• $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ }^\circ\text{C})$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -4,47 - (1000 + 273) \cdot (-10,572 \cdot 10^{-3}) = 8,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• **K**

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{-8,99}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 1273} = -0,85 \quad \mathbf{K = 0,428}$$

Estekiometria dela eta $K_P = K_C = 0,428$

Hasierako Kantitateak:

$$n_{\text{FeO}} = \frac{20 \text{ g}}{71,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,280 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}} = \frac{5 \text{ g}}{56,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}} = 1,20 \text{ atm} \cdot \frac{1273 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 5,13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = (1,65 - 1,20) \text{ atm} \cdot \frac{1273 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 1,92 \text{ atm}$$

$$Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{1,92}{5,13} = 0,37 < K \text{ Erreakzioa } \rightarrow$$

Orekako Kantitateak:

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:

	FeO (s)	+	CO (g)	\rightleftharpoons	CO ₂ (g)	+	Fe (s)
t=0	0,280 mol		5,13 atm		1,92 atm		$8,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
t=∞	$0,280 - n_x$		$5,13 - P_x \text{ atm}$		$1,92 + P_x \text{ atm}$		$8,85 \cdot 10^{-2} + n_x$

Oreka-konstantean ordezkatzuz:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad 0,428 = \frac{1,92 + P_x}{5,13 - P_x}$$

$$P_x = 0,192 \text{ atm} \quad n_x = \frac{0,192 \cdot 10}{0,082 \cdot 1273} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{FeO}} = 0,262 \text{ mol} \quad n_{\text{Fe}} = 0,107 \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}} = 4,93 \text{ atm} \quad n_{\text{CO}} = 0,473 \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 2,11 \text{ atm} \quad n_{\text{CO}_2} = 0,20 \text{ mol}$$

$$P_{\text{tot}} = 7,05 \text{ atm}$$

b. Oreka Aldaketak

PLANTEAMENDUA

Temperatura aldatuz gero oreka galtzen da eta sistemak erreakzionatuko du berriro oreka berreskuratzeko. Oreka-konstantea ere aldatzen da.

PROZEDURA

Lehenengo, Vant' Hoff-en ekuazioaren bidez, oreka-konstante berriaren balioa determinatuko dugu.

Temperatura aldatzean hasierako presioak ere aldatuko dute eta ondoren, erreakzioa exotermikoa denez, temperatura igotzean produktuek erreakzionatuko dute erreaktiborantz.

Oreka-konstantea

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0,428}{K_2} = \frac{-(-4,47)}{8,314 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{1473} \right)$$

$$K_2 = 0,404$$

Erreakzioa exotermikoa denez, temperatura igotzean oreka-konstantearen balioa baxuagoa da.

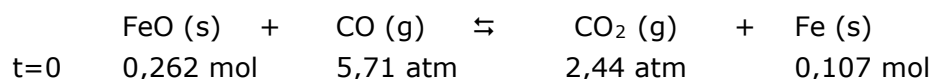
Hasierako presioak:

$$P_{\text{CO}_2} = 2,11 \text{ atm} \cdot \frac{1473 \text{ K}}{1273 \text{ K}} = 2,44 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 4,93 \text{ atm} \cdot \frac{1473 \text{ K}}{1273 \text{ K}} = 5,71 \text{ atm}$$

Orekako Kantitateak:

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:



$$t=\infty \quad 0,262+n_x \quad 5,71+P_x \text{ atm} \quad 2,44-P_x \text{ atm} \quad 0,107-n_x$$

Oreka-konstantean ordezkatzuz:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad 0,404 == \frac{2,44 - P_x}{5,71 + P_x}$$

$$P_x = 0,192 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 5,81 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 2,35 \text{ atm}$$

2. 10,5 L-ko ontzi batean 2,86 g iodo daude 298 K-etan, ICl gaseosoa sartzen da presioa 3,58 atm izan arte. Gero sistema berotu egiten da 480 K-etaraino, eta ondoko erreakzioari dagokion oreka lortu arte uzten da:



Sistemak oreka lortzeko behar duen beroa, hasieran 19,7 °C-tan zegoen 25 mL uretatik xurgatzen du, ura 14,4 °C-raino hozten delarik.

- a. Determinatu $\Delta_f G^\circ(\text{ICl,g})$
- b. Oreka lortu ondoren dagoen iodoaren erdia kentzen bada, zenbat gradu gehiago jaitsiko da uraren temperatura?

Datuak: $\Delta_f G^\circ(\text{I}_2,\text{g})$ $C_p(\text{H}_2\text{O,l})$

a. ICl-ren formazio-Gibbs-en energia

PLANTEAMENDUA

Erreakzioaren datu termodinamikoak eta orekako balioak konbinatuz (prozeduran azaltzen den legez) ICl-ren formazio-Gibbsen energia kalkula daiteke.

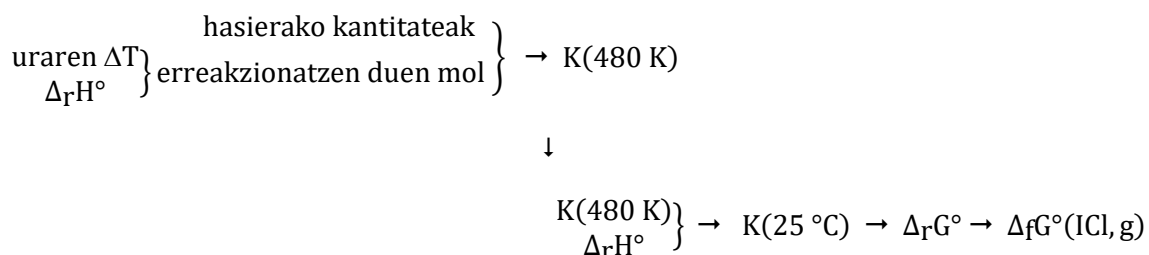
PROZEDURA

$\Delta_f G^\circ(\text{ICl,g})$ kalkulatzeko erreakzioaren $\Delta_r G^\circ$ -ren bidez lor daiteke iodoaren balioa ematen digulako eta kloroarena zero delako.

$\Delta_r G^\circ$ -ren balioa 25 °C-ko oreka-konstante baliotik lor daiteke. Baina oreka 480 K-etan gertatzen da, beraz orekako temperaturan, 480 K-etan, oreka-konstanteaz eta erreakzio-entalpiaz oreka-konstantea edozein temperaturatan, hain zuzen 25 °C-an, kalkula dezakegu, Vant 'Hoff-en ekuazioaren bidez.

Oreka-konstantea 480 K-etan hasierako kantitateak eta erreakzionatzen duen mol kopurutik atera dezakegu. Azken balio hau uraren temperaturaren aldaketatik lortzen da. Entalpia kalkulatzeko behar diren datuak baditugu.

Prozeduraren eskema hauxe izan daiteke:



Uraren temperatura aldaketatik erreakzioak behar duen beroa kalkula dezakegu eta errektibo eta produktuen formazio-entalpietatik erreakzio-entalpia lortu. Bi balioak aldaratzean erreakzionatu duen mol kopurua lortzen da.

Oreka-konstantea 480 K-etan

Uraren beroa

$$q = n(\text{ura}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, l) \cdot \Delta T$$

$$q = 25 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18,02 \text{ g}} \cdot 75,291 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (14,4 - 19,7) \text{K}$$

$$q = -554 \text{ J}$$

Erreakzionatzen duen mol kopurua:

$$n = \frac{-q}{\Delta_r H^\circ} = \frac{554 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{27,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 2(\text{estekiometria}) = 0,0406 \text{ mol}$$

Hasierako kantitateak

$$n_{\text{ICl}} = \frac{3,58 \text{ atm} \cdot 10,5 \text{ L}}{0,082 \cdot 298 \text{ K}} = 1,538 \text{ mol}$$

$$n_{\text{I}_2} = \frac{2,86 \text{ g}}{2 \cdot 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0113 \text{ mol}$$

Orekako kalkuluak

$$K = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{(P_{\text{ICl}})^2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{(n_{\text{ICl}})^2}$$

Erreakzioaren estekiometriagatik, produktuen eta errektiboaren kantitateak nahi dugun magnituderen bidez adieraz daitezke, proportzionalak direlako.

	2 ICl	⇌	I₂	+	Cl₂
t=0 (mol)	1,538		0,0113		0
t=∞ (mol)	1,538-n		0,0113+n/2		n/2

$$\frac{1,538-0,0406}{1,497}$$

$$\frac{0,0113+0,0203}{0,0316}$$

$$0,0203$$

$$K = \frac{0,0203 \cdot 0,0316}{1,497^2} \quad K(480K) = 2,86 \cdot 10^{-4}$$

Oreka-konstantea 298 K-etan: Vant' Hoff-en legea

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_1 = 298 \text{ K eta } T_2 = 480 \text{ K}$$

$$\ln \frac{K(298 \text{ K})}{2,86 \cdot 10^{-4}} = \frac{-27,32}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{480} \right)$$

$$K(298K) = 4,37 \cdot 10^{-6}$$

$\Delta_r G^\circ$ 298 K-etan

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln 4,37 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta_r G^\circ = 30,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_f G^\circ(\text{ICl}, \text{g})$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{I}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{ICl}, \text{g})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{I}_2, \text{g}) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{ICl}, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ICl}, \text{g}) = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{I}_2, \text{g}) - \Delta_r G^\circ}{2} = \frac{19,33 - 30,57}{2}$$

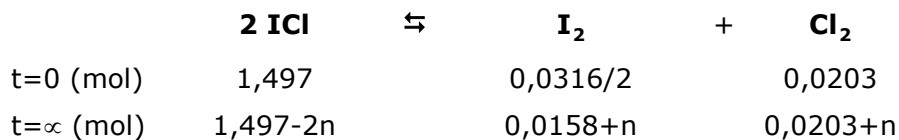
$$\Delta_f H^\circ(\text{ICl}, \text{g}) = -5,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b. Orekaren aldaketa

Behin oreka lortu ondoren produktu bat kentzen badugu, oreka berreskuratzeko gehiago erreakzionatuko du. Erreakzioan beroa behar denez, bero hori uretatik aterako dugu. a-ataleko lehen zatian aritu bezala egin behar dugu, baina aldrebes:

oreka berreskuratzeko zenbat erreakzionatzen duen, hortik behar den beroa, eta bukatzeko uraren temperatura.

Oreka berreskuratzeko erreakzionatzen duena



$$K = 2,86 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,0158 + n) \cdot (0,0203 + n)}{(1,497 - 2n)^2}$$

$$n = 7,130 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Behar den beroa

$$q_r = n \cdot \Delta_r H^\circ = 7,130 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 27,32 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 195 \text{ J}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = -q_r \quad -195 = 25 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18,02 \text{ g}} \cdot 75,291 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \Delta T \text{ K}$$

$\Delta T = -1,9 \text{ K}$ gehiago hoztuko da

Uraren temperatura 12,5 °C

3. Ondoko erreakzioen oreka-konstanteak 550 °C-tan ezagutzen dira:

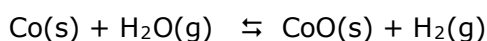
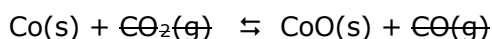
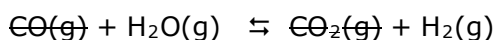


- a. Kalkula kobaltoaren oxidazioaren: $\text{Co(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CoO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ oreka-konstantea temperatura berdinean.
- b. 2,00 L-ko ganbara batean non $\text{H}_2\text{(g)}$ dagoen 3,00 atm-ko presioan, 1 mL ur likido sartzen da eta bertan 5,00 g kobalto eta 6,00 g kobalto oxido nahasten dira. Determinatu orekan hidrogenoak eta urak egiten duten presioa.
- d. Oreka lortu ondoren CoO-ren kantitatea hasierakoaren %30 behar denez, zenbat ur jarri behar da?

a. Oreka Konstantea

Interesatzen den erreakzioa goikoa da. Hori lortzeko enuntziatuan agertzen diren bi erreakzioak konbinatu behar ditugu lortzeko.

Estekiometria aztertutik bigarren erreakzioa alderantziz adieraziz eta lehenengoari gehitu goiko erreakzioa lor dezakegu (I-II):



Beraz, oreka konstantea: $K = \frac{K_I}{K_{II}} \quad K = \frac{7,23}{487} = 0,0148$

Estekiometria dela eta

$$K_C = K_P = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \mathbf{0,0148}$$

b. Orekako presioa

Hasierako kontzentrazioak kalkulatu behar ditugu eta ondoren erreakzioaren zatidura. Azken hau oreka-konstante balioarekin alderatu, erreakzioaren norabidea jakingo dugu eta orekaren kalkuluak egin ahal izango dugu.

Hasierako kantitateak:

Bi solidoen gramoak oreka lortzeko nahikoak direla emango dugu.

$$n_{\text{CoO}} = \frac{6,00 \text{ g}}{74,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Co}} = \frac{5,00 \text{ g}}{58,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

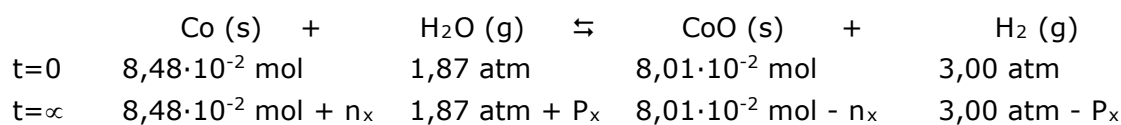
$$P_{\text{H}_2} = 3 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ mL} \cdot 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (550 + 273) \text{ K} \cdot \frac{1}{2\text{L}} = 1,87 \text{ atm}$$

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2}(\text{hasierakoa})}{P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{hasierakoa})} = \frac{3}{1,87} = 1,6 > K \quad \text{Erreakzioa} \quad \leftarrow$$

Orekako kalkulua:

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:



Oreka-konstantean ordezkatu ditugu aurreko eskeman jarritako oreka-kantitateak. Presioaren unitateak ez dira derrigorrez bar-etan jarri behar, erreakzioaren estekiometriatik edozein unitatetan jar daiteke.

$$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 0,0148 = \frac{3 - P_x}{1,87 + P_x} \quad P_x = 2,93 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3 - 2,93 = 0,07 \text{ atm} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,87 + 2,93 = 4,80 \text{ atm}$$

$$\mathbf{P = P_{H_2O} + P_{H_2} = 4,80 + 0,07 = 4,87 \text{ atm}}$$

Eta orekako bi solidoen mol kopurua:

$$n_x = \frac{2,93 \text{ atm} \cdot 2\text{L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (550 + 273) \text{ K}} = 8,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CoO}} = 8,01 \cdot 10^{-2} - 8,68 \cdot 10^{-2} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Co}} = 8,48 \cdot 10^{-2} + 8,68 \cdot 10^{-2} = 17,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

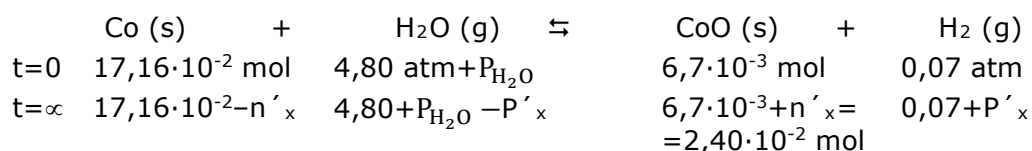
c. Oreka Aldaketak

Ur gehiago botatzean, errektiboa denez, sistemak produktu gehiago lortzeko erreakzionatuko du eta eskatzen den CoO-ren kantitatea lor daiteke. Egoera berriaren hasierako kantitateak, b.- atalean kalkulatuak dira gehi behar den ur kantitatea. Oreka berria CoO-ren kantitatea ezagutzen dugu.

Lortu behar dugun CoO-ren molak hasierakoaren %30

$$n_{\text{CoO}} = 8,01 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{30}{100} = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Kalkuluak planteatuz:



Oreka berria lortzeko erreakzionatu behar den molak:

$$n'_x = 2,40 \cdot 10^{-2} - 6,7 \cdot 10^{-3} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P'_x = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (550 + 273) \text{ K} \cdot \frac{1}{2\text{L}} = 0,58 \text{ atm}$$

Oreka-konstantean ordezkatzuz:

$$0,0148 = \frac{0,07 + 0,58}{4,80 + P(\text{H}_2\text{O}) - 0,58} = \frac{0,65}{4,22 + P(\text{H}_2\text{O})}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 39,70 \text{ atm}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{39,70 \text{ atm} \cdot 2\text{L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (550 + 273) \text{ K}} = 1,18 \text{ mol}$$

Gehitu behar den ur-kantitatea: 21,21 g edo mL

4. Amonio hidrogeno sulfuroa, ondoko erreakzioa jarraituz deskonposatzen da:



- Determinatu erreakzioaren oreka-konstantea 250 °C-tan.
- 2,0 L-ko ontzi itxi batean $\text{H}_2\text{S(g)}$ dago eta 20 °C-tan 0.234 atm-ko presioa egiten du. Ontzi honetan 1,00 g NH_4HS , eta 0,530 atm-tan eta 25 °C-tan dagoen 500 cm^3 -ko ontzi bateko amoniakoa sartzen dira. Kalkulatu 250 °C-tan sistemaren presio totala.
- Amonio hidrogeno sulfuroaren deskonposizioa %10 izateko, kalkulatuz jarri behar den amoniakoaren eta hidrogeno sulfuroaren kantitate ekimolekularra.

Datuak: $\Delta_r H^\circ = 92,72 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_f G^\circ$: $\text{H}_2\text{S(g)}$ $\text{NH}_3\text{(g)}$ $\text{NH}_4\text{HS(s)} = -95,15 \text{ kJ/mol}$

a. Oreka -Konstantea

PLANTEAMENDUA

Ditugun datuak analizatuz, 250 °C-tan K lortzeko erreakzioaren $\Delta_r G^\circ(25 \text{ °C})$ kalkula dezakegu eta hortik $K(25 \text{ °C})$. Ondoren erreakzioaren $\Delta_r H^\circ$ -rekin eta Van 't Hoffen ekuazioa erabiliz $K(250 \text{ °C})$.

$\Delta_r G^\circ(25 \text{ °C})$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{S, g}) + \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{HS, s})$$

$$\Delta_r G^\circ = (-33,56) + (-16,45) - (-95,15) = 45,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$K(25 \text{ °C})$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad 45,14 = -8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln K$$

$$K(25 \text{ °C}) = 1,22 \cdot 10^{-8}$$

$K(250 \text{ °C})$

Van 't Hoff-en ekuazioa

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \text{ eta } T_2 = 480 \text{ K}$$

$$\ln \frac{1,22 \cdot 10^{-8}}{K(250^\circ\text{C})} = \frac{-92,72}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{523} \right)$$

$$K(250^\circ\text{C}) = 0,12$$

b. Orekako Presioak

PLANTEAMENDUA

Erreakzioa gertatzeko erreaktibo eta produktu guztiak sartzen dira. Oreka lortzeko erreakzioa zein norabidetan ematen den jakiteko, oreka- konstantea erreakzioaren zatidurarekin konparatu behar ditugu.

Erreakzioaren Zatidura:

Hasierako kantitateak:

$$\text{NH}_4\text{HS(s)}: 1,00 \text{ g} \quad n = 1,00 \text{ g} / 51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,020 \text{ mol}$$

$\text{NH}_3(\text{g})$:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,530 \text{ atm} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,011 \text{ mol}$$

$$P_{\text{NH}_3}(\text{orekako}) = \frac{nRT}{V} = \frac{0,011 \text{ mol} \cdot 0,083 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,238 \text{ bar}$$

$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,234 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,019 \text{ mol}$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}}(\text{orekako}) = \frac{nRT}{V} = \frac{0,019 \text{ mol} \cdot 0,083 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,423 \text{ bar}$$

$$Q = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,238 \cdot 0,423 \sim 0,10$$

$Q < K$ enez, erreakzioak produkturantz erreakzionatuko du

Orekaren Kalkulua:

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:

	$\text{NH}_4\text{HS(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{S(g)}$	$+$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$t=0$	0,020 mol		0,423 bar		0,238 bar
$t=\infty$	$0,020 - n_x$		$0,423 + P_x$		$0,238 + P_x$

Oreka-konstantean ordezkatzuz:

$$K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad 0,12 = (0,238 + P_x) \cdot (0,423 + P_x)$$

$$P_x = 0,028 \text{ bar} \quad n_x = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{NH}_4\text{HS nahikoa dago}$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,423 + 0,028 = 0,451 \text{ bar}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0,238 + 0,028 = 0,266 \text{ bar}$$

$$P_{\text{tot}} = 0,451 + 0,266 = 0,717 \text{ bar}$$

c. NH_4HS -ren deskonposaketa %10

NH_4HS -ren deskonposaketa %10 izateko, erreakzionatzen duena

$$n_x = 0,020 \text{ mol} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Orekako hasierako amoniakoaren eta hidrogeno sulfuroaren presioak berdinak izango dira: P_0

$$P_x = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,083 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,0434 \text{ bar}$$

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoera berriak adieraziz:

	$\text{NH}_4\text{HS(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{S(g)}$	$+$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$t=0$	0,020 mol		P_0 bar		P_0 bar
$t=\infty$	0,018 mol		$P_0 + 0,0434$		$P_0 + 0,0434$

$$K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad 0,12 = (P_0 + 0,0434) \cdot (P_0 + 0,0434)$$

$$P_0 = 0,303 \text{ bar}$$

$$n_0 = \frac{PV}{RT} = \frac{0,303 \text{ bar} \cdot 2 \text{ L}}{0,083 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 253 \text{ K}} = 0,014 \text{ mol}$$

5. Sodio bikarbonatoa berotzen denean deskonposatzen da, ondoko erreakzioaren arabera:



- a. 1 L-ko ontzi huts batean 298 K-etan dagoen ur-baperez saturatzen da, eta 1,0 g NaHCO_3 sartzen da. 130 °C-tara berotu ondoren oreka lortzen da. Kalkulatu orekako presio totala.
- b. Aurreko ataleko oreka lortu ondoren, CO_2 sartzen da presio totala 2,00 atm izan arte. Determinatu presio totala oreka berreskuratzea lortzen denean.

Datuak: $P_v(\text{H}_2\text{O}, 298\text{K}) = 23,7 \text{ mmHg}$

$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) = -1130,7$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) = 135,0$
$\text{NaHCO}_3(\text{s}) = -950,8$	$\text{NaHCO}_3(\text{s}) = 101,7$

a. Oreka Egoera

PLANTEAMENDUA

Erreakzioa gertatzeko bikarbonatoa eta ura sartzen dira. Oreka lortzeko erreakzioa produktuetara gertatuko da. Kalkuluak egiteko, oreka-konstantea eta hasierako kantitateak behar ditugu.

Oreka-konstantea:

Ditugun datuak analizatuz, 130 °C-tan K lortzeko erreakzioaren $\Delta_r G^\circ(130 \text{ °C})$ behar dugu eta horretarako erreakzioaren $\Delta_r H^\circ$ eta $\Delta_r S^\circ$ kalkulatu ditugu.

$\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta_r H^\circ = (-393,51) + (-241,82) + (-1130,7) - 2 \cdot (-950,8) = 135,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) - 2 \cdot S^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta_r S^\circ = 213,74 + 188,83 + 135,0 - 2 \cdot 101,7 = 334,17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{positiboa, espero den bezala})$$

$\Delta_r G^\circ(130 \text{ °C})$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 135,57 - (130+273) \cdot 334,17 \cdot 10^{-3} = 0,90 \text{ kJ/mol}$$

$$K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{-0,90}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 403} = -0,269 \quad \mathbf{K = 0,765}$$

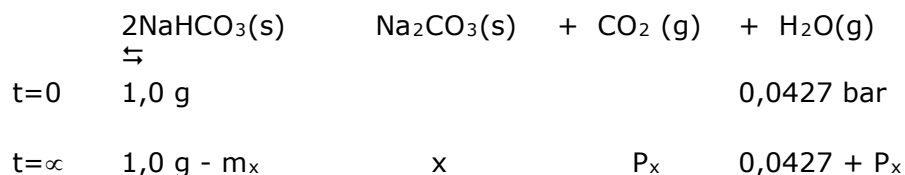
Hasierako Kantitateak:

1 g NaHCO₃ kantitatearekin oreka lortzeko nahikoa delakoan gauden (egiten den hurbilketa)

1 L, 298 K H₂O(g) saturatuta. Horrek esan nahi du uraren presioa lurrun-presioa dela: P_{H₂O} = 23,7 mmHg = 0,0316 bar 298 K-etan. Baina 130 °C-tan presioa altuagoa da eta kalkulatu behar dugu:

$$P_{H_2O}(130^\circ C) = 0,0316 \text{ bar} \cdot \frac{130 + 273}{298} = 0,047 \text{ bar}$$

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:



Oreka-konstantean ordezkatzuz:

$$K = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad 0,765 = P_x \cdot (0,0427 + P_x) \quad P_x = 0,853 \text{ bar}$$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,853 + (0,0427 + 0,853) = 0,853 + 0,896 \text{ bar}$$

$$\mathbf{P_{\text{tot}} = 1,749 \text{ bar}}$$

b. Oreka Aldaketak

PLANTEAMENDUA

CO₂ gehitzean produktuek erreakzionatzen dute errektibo gehiago lortzeko oreka berreskuratzeko asmorekin.

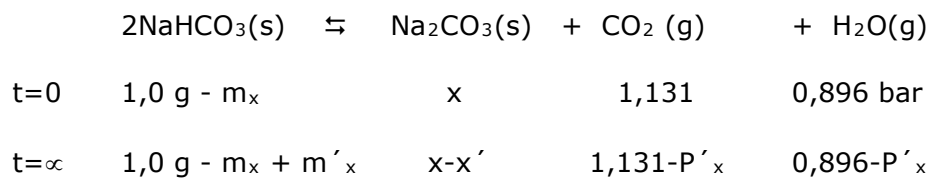
CO₂ gehitu P_{tot} = 2 atm = 2,027 bar izan arte

$$P_{\text{tot}} = 2,027 \text{ bar} = 1,749 \text{ bar} + P(\text{bota})$$

$$P(\text{bota}) = 0,278 \text{ bar} \quad P_{\text{CO}_2} = 0,853 + 0,278 = 1,131 \text{ bar}$$

CO₂ gehitzean produktuek erreakzionatzen dute errektibo gehiago lortzeko oreka berreskuratzeko asmorekin.

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoera berriak adieraziz:



$$K = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad 0,765 = (1,131 - P'_x) \cdot (0,896 - P'_x) P'_x = 0,140 \text{ bar}$$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = (1,131 - 0,140) + (0,896 - 0,140)$$

$$\mathbf{P_{\text{tot}} = 1,746 \text{ bar}}$$

6. Temperatura altuetan, urak eta karbonoak erreazionatzen dute, karbono monoxidoa eta hidrogenoa emateko:



477 °C-tan 5,0 L-ko ontzi batean 5,0 g grafito eta H₂O-zko, CO-zko eta H₂-zko gas-nahaste bat sartzen da, gasen presio partzialak 0,10 atm, 4,0·10⁻² atm eta 3,0·10⁻² atm direlarik, hurrenez hurren.

- a. Kalkulatu orekako espezie desberdinen kontzentrazioak.
- b. Aurreko atalean lortutako orekatik abiatuz, 1,0·10⁻² mol H₂O sartzen dira. Kalkulatu, oreka berreskuratzen denean, gasen presio partzialak.

Datuak: Δ_fH°(CO,g); Δ_fH°(H₂O,g) Δ_fG°(CO,g); Δ_fG°(H₂O,g)

a. Oreka Egoera

PLANTEAMENDUA

Erreakzioa gertatzeko errektibo eta produktu guztiak sartzen dira. Oreka lortzeko erreakzioa zein norabidetan ematen den jakiteko, oreka-konstantea ezagutu behar dugu eta erreakzioaren zatidurarekin konparatu.

Oreka-konstantea:

477 °C-tan K lortzeko ditugun datuetatik Vant ´Hoff-en ekuazioaren bidez lor daiteke baldin eta aurretik K(25 °C) eta erreakzioaren Δ_rH° dakigun. Lehenengoa erreakzioaren Δ_rG°-tik lortzen da (Δ_rG° errektiboen eta produktuen Δ_fG° balioetatik lortzen denez, Δ_rG° 25 °C-tan bakarrik kalkulatzen dugu eta hortik K(25 °C).
Laburbilduz: Δ_fG° → Δ_rG° → K(25 °C) + Δ_rH° → K(477 °C)

Δ_rG°(25 °C)

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{C}, \text{grafito})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta_r G^\circ = (-137,17) - (-228,57) = 91,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

K (25 °C)

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{-91,40}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = -36,89 \quad \mathbf{K = 9,52 \cdot 10^{-17}}$$

$\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produktu}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{erreaktibo})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{grafito})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = (-110,53) - (-241,82) = 131,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

K (477 °C)

Vant' Hoff-en ekuazioa:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{9,52 \cdot 10^{-17}}{K(477^\circ\text{C})} = \frac{-131,29}{8,314 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{750} \right)$$

$$K(477^\circ\text{C}) = 7,05 \cdot 10^{-3}$$

Erreakzioaren Zatidura:

$$Q = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \sim \frac{4,0 \cdot 10^{-2} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2}}{0,10} \sim 1,2 \cdot 10^{-2}$$

Q > Kenez, erreakzioak erreaktiboetarantz erreakzionatuko du

Orekaren Kalkulua:

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoerak adieraziz:

	H ₂ O(g)	C(grafito)	⇌	CO(g)	+	H ₂ (g)	
t=0	0,10			4,0·10 ⁻²		3,0·10 ⁻²	atm
t=∞	0,10 + P _x	x		4,0·10 ⁻² -P _x		3,0·10 ⁻² -P _x	

Oreka-konstantean ordezkatzuz (presioak barretan jarriz):

$$K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 7,05 \cdot 10^{-3} = \frac{(4,0 \cdot 10^{-2} - P_x) \cdot (3,0 \cdot 10^{-2} - P_x)}{(0,10 + P_x) \cdot 0,9869}$$

$$P_x = 9,40 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,10 + 9,40 \cdot 10^{-3} = 0,1094 \text{ atm} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,1094}{0,082 \cdot 750} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$P_{\text{CO}} = 4,0 \cdot 10^{-2} - 9,40 \cdot 10^{-3} = 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \quad [\text{CO}] = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3,0 \cdot 10^{-2} - 9,40 \cdot 10^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \quad [\text{H}_2] = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

b.- Oreka Aldaketak

$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol H_2O gehitu

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1094 + \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082 \cdot 750}{5} = 0,2340 \text{ atm}$$

Erreakzioaren hasierako eta orekako egoera berriak adieraziz:

	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}(\text{grafito})$	$\rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$	$+ \text{H}_2(\text{g})$
t=0	0,2340		$3,06 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
t= ∞	$0,2340 - P_x$	x	$3,06 \cdot 10^{-2} + P_x$	$2,06 \cdot 10^{-2} + P_x$

$$7,05 \cdot 10^{-3} = \frac{(3,06 \cdot 10^{-2} + P_x) \cdot (2,06 \cdot 10^{-2} + P_x)}{(0,2340 - P_x) \cdot 0,9869}$$

$$P_x = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{0,2201 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CO}} = \mathbf{4,45 \cdot 10^{-2} \text{ atm}}$$

$$P_{\text{H}_2} = \mathbf{3,45 \cdot 10^{-2} \text{ atm}}$$