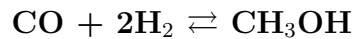


## TERMODINÀMICA SOLUCIONS



1. Calculem els mols inicials a partir del volum de dissolució obtinguda:

$$3,004 \text{ ml dis} \times \frac{0,8 \text{ g dis}}{1 \text{ ml dis}} \times \frac{50 \text{ g MeOH}}{100 \text{ g dis}} \times \frac{1 \text{ mol MeOH}}{32 \text{ g MeOH}} \times \frac{1 \cdot 100 \text{ mol CO}}{1 \cdot 74 \text{ mol MeOH}} = 0,0507 \text{ mol CO}$$

$$P_{i(\text{CO})} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0507 \cdot 0,082 \cdot 373}{2} = 0,776 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad P_{i(\text{H}_2)} = 2 \times P_{i(\text{CO})} = 1,552 \text{ atm}$$

Les pressions que reaccionen són el 74% de les inicials, i llavors obtenim les finals:

$$P_{r(\text{CO})} = P_{i(\text{CO})} \times \frac{74}{100} = 0,576 \text{ atm} = P_{r(\text{MeOH})} \quad \Rightarrow \quad P_{r(\text{H}_2)} = 2 \times P_{r(\text{CO})} = 1,152 \text{ atm}$$

$$P_{f(\text{CO})} = P_{i(\text{CO})} - P_{r(\text{CO})} = 0,776 - 0,576 = 0,2 \text{ atm}$$

$$P_{f(\text{H}_2)} = P_{i(\text{H}_2)} - P_{r(\text{H}_2)} = 1,552 - 1,152 = 0,4 \text{ atm}$$

$$P_{f(\text{MeOH})} = P_{i(\text{MeOH})} + P_{r(\text{MeOH})} = 0 + 0,576 = 0,576 \text{ atm}$$

2. La constant d'equilibri és igual a  $K_p$  perquè tots són gasos.

$$K_p = \frac{P_{f(\text{MeOH})}}{P_{f(\text{CO})}P_{f(\text{H}_2)}^2} = \frac{0,576}{0,2 \cdot 0,4^2} = 18 \text{ atm}^{-2} \quad ; \quad K = 18$$

3. És quasi igual a la resta de les entalpies d'enllaç dels reactius menys les dels productes:

$$\Delta H^\circ \approx 1076 + 2 \times 436 - 3 \times 413 - 351 - 463 = -105 \text{ kJ/mol}$$

4. És, exactament, la resta de les entalpies de formació dels productes menys les dels reactius:

$$\Delta H^\circ = (-201,11) - (-110,5) - 2 \times 0 = -90,61 \text{ kJ/mol}$$

5. La variació de mols de gasos és:  $1 - (1 + 2) = -2$

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta\nu_{\text{gasos}} = -90,61 - 0,008314 \times 373 \times (-2) = -84,41 \text{ kJ/mol}$$

---

<sup>1</sup>/home/ernest/L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X/termodinamica2s.tex

6. Com que el procés és fa a volum constant (2 litres) la calor és igual a la variació d'energia interna.

$$0,0507 \text{ mol CO} \times \frac{-84,4 \cdot 74 \text{ kJ}}{1 \cdot 100 \text{ mol CO}} = -3,17 \text{ kJ}$$

7. És, exactament, la resta de les entropies absolutes dels productes menys les dels reactius:

$$\Delta S^\circ = 240,0 - 197,9 - 2 \times 130,5 = -218,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. L'entalpia i l'entropia de reacció varien poc amb la temperatura, així doncs...

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -90,61 - 373 \times (-0,2189) = -8,96 \text{ kJ/mol}$$

9. La constant termodinàmica es pot obtenir a partir de la variació d'entalpia lliure:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-8960}{8,314 \cdot 373}} = 18$$

10. És inevitable obtenir una equació de tercer grau, i per resoldre-la haurem de fer aproximacions. Un camí podria ser negligir a l'hora de sumar o restar, en una primera instància, la pressió final de CO. El fet que la constant sigui una mica gran (no molt) dóna suport a aquesta idea.

Això ens porta a escollir com a incògnita  $x$  la pressió final de CO,  $2x$  la de  $\text{H}_2$  i  $0,776 - x$  la de MeOH:

$$18 = \frac{0,776 - x}{x(2x)^2} = \frac{0,776 - x}{4x^3} \quad ; \quad x = \sqrt[3]{\frac{0,776 - x}{72}}$$

Si negligim  $x$  davant  $0,776$  obtindrem un valor de  $x$  aproximat. Aquest valor es pot reintroduir a l'arrel cúbica per a obtenir una  $x$  millor, i així successivament fins que es repeteixi:

$$x = \sqrt[3]{\frac{0,776}{72}} = 0,221 \quad ; \quad x = \sqrt[3]{\frac{0,776 - 0,221}{72}} = 0,198$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{0,776 - 0,198}{72}} = 0,200 \quad ; \quad \sqrt[3]{\frac{0,776 - 0,200}{72}} = 0,200$$

Per tant les pressions finals serien:  $0,2 \text{ atm}$  (CO),  $0,4 \text{ atm}$  ( $\text{H}_2$ ) i  $0,576 \text{ atm}$  (MeOH) .

El rendiment valdria:  $\eta = \frac{0,576}{0,776} = 0,74 = 74 \%$