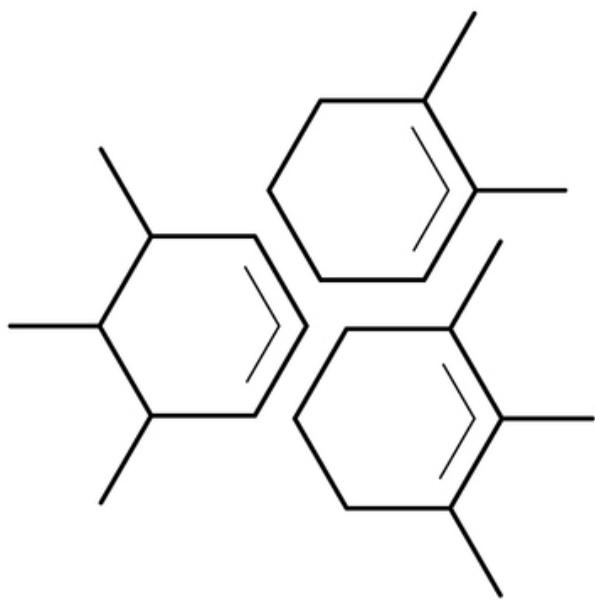

AEC 3 - Unidades 5 y 6

QUÍMICA



Autor: Alexander Sebastian Kalis
Profesor: Dr. Lucas Castro Martínez
Curso: Ingeniería de Organización Industrial
UDIMA

Problema 1

En un dispositivo con un émbolo se introducen 0,854 mol de gas neón a una presión constante de 105 Pa, se calienta aportando 53 J en forma de calor, lo que produce un aumento de temperatura de 3,00° C. Calcule:

- El incremento de volumen que se produce en el gas.
- El trabajo realizado por el gas, ¿es de expansión o de contracción? ¿positivo o negativo?
- La variación de entalpía y de energía interna del gas. ¿son positivas o negativas?

Apartado a

Calculamos el incremento de volumen mediante la ecuación general de los gases ideales:

$$\Delta V = \frac{nR\Delta T}{p}$$

Ya que $\Delta K = \Delta^\circ C$, sustituyendo los datos del enunciado obtenemos:

$$\Delta V = \frac{0,854 \cdot 8,31 \cdot 3}{10^5} = 2,13 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

Apartado b

Podemos calcular el trabajo realizado con la relación presión-volumen. Sabiendo que la presión es constante:

$$W = P\Delta V$$

$$W = 10^5 \cdot 2,13 \times 10^{-4} = 21,3 \text{ J}$$

Podemos decir que será un trabajo de expansión pues el volumen incrementa y es positivo.

Apartado c

Calculamos la variación interna:

$$\Delta E = q - p\Delta V = 53 - 10^5 \cdot 2,13 \times 10^{-4} = 31,71 \text{ J}$$

Y la entalpía:

$$\Delta H = q_p = 53 \text{ J}$$

Entonces la entalpía y el incremento de energía es positivo pues el gas se calienta y aporta calor.

Problema 2

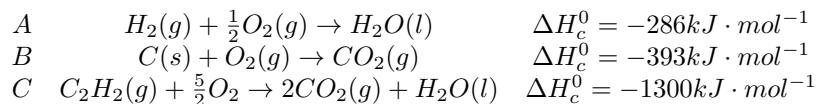
Calcúlese la entalpía estándar de formación del acetileno (etino), C_2H_2 (g), a partir de las entalpías estándar de combustión del C (grafito), el H_2 (g) y el C_2H_2 (g). Para ello aplique la ley de Hess, la suma algebraica de las correspondientes ecuaciones termoquímicas.

$$\begin{aligned}\Delta H_c^0[C(\text{grafito})] &= -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_c^0[H_2(g)] &= -393 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_c^0[C_2H_2(g)] &= -1300 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

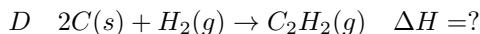
(CUIDADO los datos de entalpías de combustión son por mol de compuesto que reacciona).

Recuerda que una combustión es la reacción con el oxígeno para dar CO_2 , H_2O o ambos).

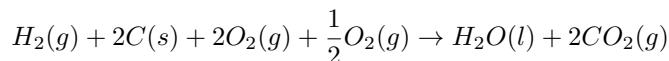
Tenemos 3 ecuaciones cuyos incrementos de entalpía estandar son conocidos:



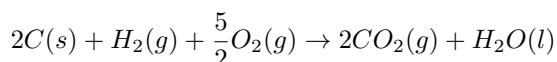
Debemos calcular, utilizando la Ley de Hess, el incremento de entalía de:



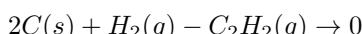
Primero sumamos la ecuación A con 2 veces la ecuación B:



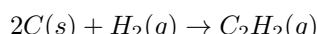
Que simplificado queda:



A esto le restamos la ecuación C obtenemos:



Y una vez pasado el término negativo sumando, es equivalente a la ecuación D:



Ahora aplicando la Ley de Hess, podremos obtener la entalpía estandar. Solamente hay que realizar las mismas operaciones a las entalpías que a las ecuaciones:

$$\Delta H_f^0 = -286 + 2(-393) - (-1300) = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Problema 3

En junio del año 1812 Napoleón marchó de Francia con sus tropas. En diciembre, cuando se retiraron de Moscú, había perdido más de medio millón de soldados. Muchas razones existen para esta derrota, pero quizás la más interesante tiene que ver con sus botones de estaño. Dice la leyenda que, en el invierno de Rusia, sus botones se descompusieron, provocando la exposición de sus soldados al intenso frío. Es lo que se conoce como “peste del estaño”, que consiste en la transformación del estaño blanco (forma metálica del estaño) se transforma en estaño gris (forma no metálica, con aspecto de polvo). Determina si esta historia pudo ser cierta.

(AYUDA: La forma para determinarlo es probar si existe algún rango de temperaturas en que se produzca la reacción espontáneamente.)

Datos.

Compuesto	ΔH (kJ/mol)	S° (J/mol.K)
Sn (blanco)	0	51,55
Sn (gris)	- 2,09	44,14

En este caso podemos utilizar la teoría sobre la energía libre de Gibbs ya que nos indicará si la reacción es espontánea o no:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = \sum G(\text{productos}) - \sum G(\text{reactivos})$$

Entonces necesitamos calcular las variaciones de entropía y entalpía de la reacción y aplicar la fórmula.

$$\Delta S = 44,14 - 51,55 = -7,41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = -2,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -2090 - T(-7,41)$$

Según la teoría de la entalpía libre de Gibbs, para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G < 0$:

$$0 > -2090 - T(-7,41)$$

$$2090 > -7,41T$$

$$T < 9^\circ \text{ C}$$

Lo que indica que la condición para que la reacción sea espontánea es de que la temperatura en la que se produce sea inferior a 9 grados Celsius. En este caso la leyenda puede ser cierta ya que las temperaturas durante el invierno en Russia llegan a los -40 grados Celsius.

Problema 4

El fosgeno ($COCl_2$), utilizado en las cámaras de gas por los alemanes durante la segunda guerra mundial, se produce a partir del monóxido de carbono y del cloro gas.

a) Determina la ley de velocidad para la reacción a partir de los datos de la tabla.

Concentración inicial (mol.L ⁻¹)		Velocidad inicial de formación del fosgeno (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
[CO]	[Cl ₂]	
0,12	0,20	0,121
0,24	0,20	0,241
0,24	0,40	0,682

b) Calcúlese la constante de velocidad, k.

Apartado a

Escribimos la ecuación cinética de la reacción:

$$v = k [CO]^m \cdot [Cl_2]^n$$

Si tratamos los experimentos como sistemas de ecuaciones, podemos dividir y despejar las órdenes de reacción m y n . Hecho esto obtenemos los valores:

$$m \approx 1, n \approx \frac{3}{2}$$

Así que la ley de la velocidad es:

$$v \approx k [CO]^1 \cdot [Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

Apartado b

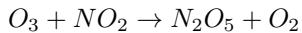
Despejando la constante obtenemos su valor con cualquiera de los experimentos. El resultado no es exacto puesto que se han aproximado las órdenes de reacción.

$$k \approx \frac{v}{[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}}} \approx \frac{0,121}{0,12 \cdot 0,2^{\frac{3}{2}}} \approx 11,27 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Problema 5

El ozono (O_3) reacciona con el dióxido de nitrógeno para dar pentóxido de dinitrógeno y oxígeno, (todos en fase gas), y presenta una ley de velocidad experimental $v = k[NO_2][O_3]$. Durante la reacción se ha podido detectar la presencia de trióxido de nitrógeno como especie intermedia. Escribe la reacción global y propón un mecanismo factible para la reacción.

Se nos presenta con la siguiente reacción:



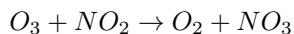
Y su ley de velocidad experimental:

$$v = k[NO_2][O_3]$$

El hecho de que coincidan los coeficientes estequiométricos de la reacción con los órdenes de reacción parciales de los reactivos, indica que dicha reacción transcurre a lo largo de varias etapas.

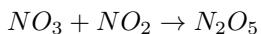
Según los datos del enunciado postulamos el siguiente mecanismo para la reacción:

Etapa 1. Controlante

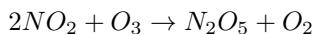


Obteniendo así el trióxido de nitrógeno como intermedio de reacción.

Etapa 2. Rápida.



Reacción global.



Sumando ambas ecuaciones obtenemos la reacción global y eliminamos el intermedio de reacción NO_3 .