

Química Enginyeria de l'Automoció: Exercicis

Jordi Villà i Freixa (jordi.villa@uvic.cat)

Curs 2024-2025

(darrera actualització: 28 de febrer de 2025)

Índex

| | | |
|---|---------------------------------|----|
| 1 | Els gasos i el seu comportament | 1 |
| 2 | Combustió | 20 |

1 Els gasos i el seu comportament

Exercici 1. Pressió pneumàtics

Un conductor comprova la pressió dels pneumàtics pel matí aviat, quan la temperatura és de 15°C, i és de 1.3×10^5 Pa. Al migdia la temperatura és 15 graus més elevada. Quina és la pressió dels pneumàtics ara?.

Resposta

Les dades són:

- Pressió inicial: $P_1 = 1,3 \times 10^5$ Pa

- Temperatura inicial: $T_1 = 15\text{ }^{\circ}\text{C} = 288\text{ K}$
- Temperatura final: $T_2 = 30\text{ }^{\circ}\text{C} = 303\text{ K}$
- Suposem que el volum dels pneumàtics es manté constant.

Com que el volum no canvia, podem utilitzar la llei de Gay-Lussac per determinar la pressió final:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Aïllant P_2 :

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1} = (1,3 \times 10^5 \text{ Pa}) \times \frac{303 \text{ K}}{288 \text{ K}} = (1,3 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 1.0521 = 1,37 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Exercici 2.

Dalt de l'Everest, la pressió atmosfèrica és de 0,33 atm i la temperatura de 50 sota zero. Quina és la densitat de l'aire si en CN és de 1.29 g dm^{-3} ?

Resposta

Sabem que la densitat de l'aire en condicions normals (CN) és:

$$\rho_{\text{CN}} = 1,29 \text{ g dm}^{-3}$$

Les condicions a dalt de l'Everest són:

- Pressió atmosfèrica: $P = 0,33 \text{ atm}$
- Temperatura: $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C} = 223 \text{ K}$
- Condicions normals (CN):
 - Pressió normal: $P_{\text{CN}} = 1 \text{ atm}$

– Temperatura normal: $T_{\text{CN}} = 273 \text{ K}$

Sabem que la densitat d'un gas està relacionada amb la pressió i la temperatura segons l'expressió:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{CN}}} = \frac{P}{P_{\text{CN}}} \times \frac{T_{\text{CN}}}{T}$$

Aïllant ρ :

$$\rho = \rho_{\text{CN}} \times \frac{P}{P_{\text{CN}}} \times \frac{T_{\text{CN}}}{T}$$

Substituïm els valors donats:

$$\rho = (1,29 \text{ g dm}^{-3}) \times \frac{0,33 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \times \frac{273 \text{ K}}{223 \text{ K}} = 0,52 \text{ g dm}^{-3}$$

Exercici 3. Gas ideal en CN

Calcular el volum molar d'un gas ideal a condicions normals (1 atm i 0°C).

Resposta

Les condicions normals (CN) per a un gas ideal són:

- Pressió: $P = 1 \text{ atm}$
- Temperatura: $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
- Constant dels gasos: $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

L'equació dels gasos ideals és:

$$PV = nRT$$

Aillem el volum molar V_m , considerant $n = 1$ mol:

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

Substituïm les dades:

$$V_m = \frac{(0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \approx 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$

Exercici 4.

Quant gas hi ha en una mostra de volum $0,5 \text{ dm}^3$, a 80°C i 800 Torr de pressió?

Exercici 5.

Pots calcular el volum ocupat per molècula en un gas ideal a CN?. Es troben dues molècules molt freqüentment en un gas a baixa pressió?

Exercici 6.

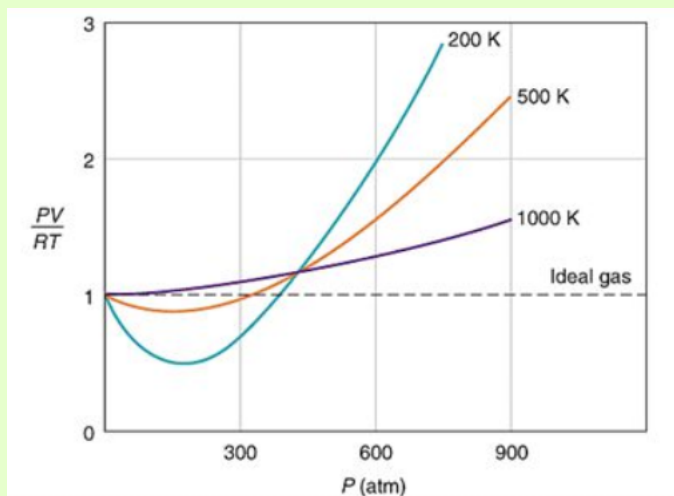
Si a CN la densitat d'un gas ideal és de $2,62 \text{ g dm}^{-3}$, quina és la seva massa molar? i quina densitat tindrà a 300 K i $2,4 \times 10^5 \text{ Pa}$ $2,4 \times 10^5 \text{ Pa}$?

Exercici 7.

Quant gas hi ha en una mostra de volum $0,5 \text{ dm}^3$, a 80 graus Celsius i 800 Torr de pressió?.

Exercici 8.

Què passa segons l'Equació de van der Waals si la pressió es fa propera a zero o bé la temperatura es fa molt gran per a un gas real? La figura mostra el factor de compressibilitat per a un mateix gas a diferents temperatures



Exercici 9. Comparativa TCG per a H_2 i He

Es prepara una mescla de gasos d'hidrogen (H_2) i heli (He) tal que les molècules de cada gas produeixin el mateix nombre de col·lisions amb la paret per unitat de temps. Determinem quin gas té la concentració més alta.

Resposta

Consideració com a gasos ideals

L'energia cinètica translacional d'un mol de gas és

$$\langle E_c \rangle = N_0 \frac{m \langle c^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT$$

on $M = N_0 m$ és la massa molecular del gas en kg mol^{-1} .

Per tant, la velocitat quadràtica mitjana és:

$$c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1)$$

Com que la taxa de col·lisions amb la paret és proporcional a nv_{rms} , imposem la condició d'igualtat:

$$n_{\text{H}} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}}}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}} \quad (2)$$

Substituint masses moleculars $M_{\text{H}} = 2 \text{ g/mol}$ i $M_{\text{He}} = 4 \text{ g/mol}$:

$$n_{\text{H}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

$$n_{\text{H}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = n_{\text{He}} \cdot \frac{1}{2} \quad (4)$$

Resolent per n_{H} :

$$n_{\text{H}} = \frac{n_{\text{He}}}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

Per tant, la concentració de H_2 ha de ser més alta que la de He.

Consideració com a gasos no ideals

Si considerem gasos reals, hem de corregir la velocitat mitjana tenint en compte el factor de compressibilitat Z :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3ZRT}{M}} \quad (6)$$

A pressions altes, $Z_{\text{H}_2} > Z_{\text{He}}$ per les interaccions intermoleculars més fortes d'hidrogen, la qual cosa redueix la seva velocitat i altera la relació de concentracions calculada abans.

Amb l'equació de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (7)$$

On $a_{\text{H}} > a_{\text{He}}$, la densitat efectiva de H_2 serà menor que en el cas ideal, cosa que, novament, fa necessari afegir més partícules de H_2 que d'He per a assolir la mateixa taxa de col·lisions.

Exercici 10. Pressions parcials aire

La composició percentual, en massa, de l'aire sec al nivell del mar és, aproximadament, $N_2/O_2/Ar=75.5/23.2/1.3$. Quina és la pressió parcial de cada component quan la pressió total és 1.20 atm?.

Resposta

En 100gr d'aire tindrem 75.5, 23.2 i 1.3 gr de N_2 , O_2 i Ar, respectivament. Podem calcular la seva fracció molar calculant el número de mols de cadascun i dividint pel total. Després, només cal multiplicar per la pressió corresponent i sabrem la pressió parcial de cada component:

$$n_{N_2} = 75.5g \cdot \frac{1mol}{28.02g} = 2.69mol$$

$$n_{O_2} = 23.2g \cdot \frac{1mol}{32.00g} = 0.725mol$$

$$n_{Ar} = 1.3g \cdot \frac{1mol}{39.95g} = 0.033mol$$

| | N_2 | O_2 | Ar |
|---|-------|-------|--------|
| Fracció molar | 0.780 | 0.210 | 0.0096 |
| Pressió parcial (nivell del mar)/atm | 0.780 | 0.210 | 0.0096 |
| Pressió parcial ($P_T = 1.20atm$)/atm | 0.936 | 0.252 | 0.012 |

Exercici 11. Fracció metà en una mescla

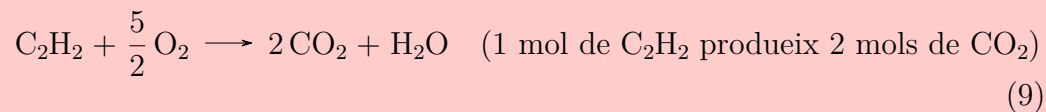
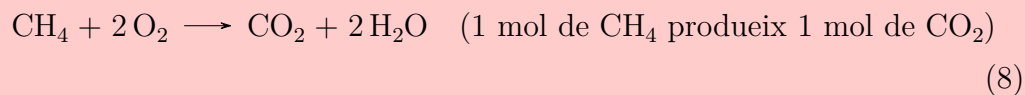
Una barreja de metà CH_4 i d'acetilè C_2H_2 ocupava un cert volum a una pressió total de 63 mmHg. La mostra es va cremar a CO_2 i H_2O . Se'n va recollir el CO_2 en el mateix volum inicial i la mateixa temperatura inicial, i es va veure que la seva pressió era de 96 mmHg. Quina era la fracció de metà a la mescla de gasos inicials?

Resposta

Definim x com la fracció molar de metà (CH_4) i y com la fracció molar d'acetilè (C_2H_2):

$$x + y = 1$$

Les reaccions de combustió són:



Si tenim un nombre total de mols n , llavors:

- Mols de metà: xn
- Mols d'acetilè: yn

Els mols de CO_2 formats són:

$$n_{\text{CO}_2} = xn + 2yn$$

Com que el volum i la temperatura es mantenen constants, segons la llei dels gasos ideals la pressió és directament proporcional als mols:

$$P_{\text{CO}_2} = (xn + 2yn) \cdot \frac{P_{\text{total}}}{n}$$

Substituint els valors donats:

$$96 = (x + 2y) \cdot 63$$

d'on

$$x + 2y = \frac{32}{21}$$

Ara ja podem resoldre el sistema:

$$x + y = 1 \quad (10)$$

$$x + 2y = \frac{32}{21} \quad (11)$$

i obtenim

$$x = 1 - \frac{11}{21} = \frac{10}{21}$$

Per tant, la fracció de metà en la mescla inicial és:

$$\frac{10}{21} \approx 0.476 \quad \text{o} \quad 47.6\%$$

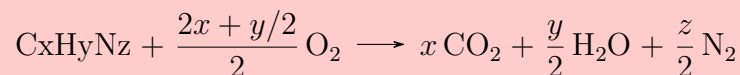
Exercici 12. Fòrmula molecular d'un compost gasós

Un compost gasós que se sap que conté només carboni, hidrogen i nitrogen es barreja amb el volum d'oxigen exactament necessari per a la seva combustió completa a CO_2 , H_2O i N_2 . La combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix 4 volums de CO_2 , 6 volums de vapor d'aigua i 2 volums de N_2 , tots a la mateixa temperatura i pressió.

Quants volums d'oxigen es necessiten per a la combustió? Quina és la fórmula molecular del compost?

Resposta

Sigui la fórmula molecular del compost gasós, $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$. La seva combustió completa segueix l'equació general:



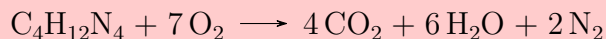
Sabem que la combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix:

- 4 volums de $\text{CO}_2 \Rightarrow x = 4$.

- 6 volums de $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow y = 12$ (perquè cada mol d'aigua conté 2 àtoms d'hidrogen).
- 2 volums de $\text{N}_2 \Rightarrow z = 4$ (perquè cada mol de N_2 prové de 2 àtoms de nitrogen).

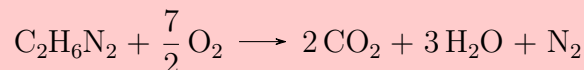
Dividint tots els valors pel més petit, obtenim la fórmula empírica del compost: $[\text{C}_1\text{H}_3\text{N}_1]_n$. Realment no sabem si és $\text{C}_1\text{H}_3\text{N}_1$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$, etc. Per tal de determinar-ho, mirem quina de les fórmules moleculars compleix les restriccions del nombre de volums inicials i finals.

- Suposem que la molècula sigui $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$. En aquest cas, la reacció de combustió és:



que, si agafem els coeficients directament com a nombre de volums ens diu que de 8 volums a reactius es generen 12 volums a productes. Per tant, aquesta opció no compleix les restriccions.

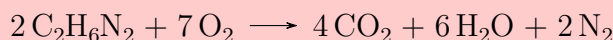
- Suposem que sigui $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$. En aquest cas, la reacció seria:



En aquest cas, el nombre de mols a esquerra i dreta és, respectivament, 4.5 i 6 que sí compleixen la proporció de volums donada en l'enunciat.

Per tant, la fórmula molecular del compost és $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$.

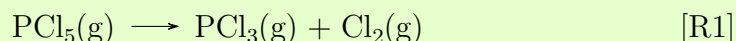
Per tal que el nombre de volums de productes sigui 12, com ens demana l'enunciat, hem de multiplicar per 2 tota l'expressió i així trobem els volums que hem de tenir d'oxigen:



És a dir, que per obtenir 12 volums de productes a partir de 9 de reactius, la proporció compost:oxigen ha de ser 2:7. Necessitem, doncs, 7 volums d'oxigen i 2 de compost per fer la reacció amb les dades donades.

Exercici 13. Pressió parcial PCl_5 en una mescla

Una mostra de PCl_5 , que pesa 2,69 g, es va col·locar en un flascó d'1,00 L i es va evaporar completament a una temperatura de 250 °C. La pressió observada a aquesta temperatura va ser 1,00 atm. Existeix la possibilitat que una part del PCl_5 s'hagi dissociat d'acord amb l'equació:



Quines són les pressions parcials del PCl_5 , PCl_3 i Cl_2 en aquestes condicions experimentals? (Adaptat de [2])

Resposta

La solució d'aquest problema implica diverses etapes. Per determinar si s'ha dissociat una part del PCl_5 , calculem primerament la pressió que s'hauria observat si no s'hagués dissociat el PCl_5 . Això es pot calcular a partir del nombre de mols de PCl_5 utilitzats, juntament amb el volum i la temperatura del flascó. Com que el pes molecular del PCl_5 és 208 g mol^{-1} , el nombre de mols de PCl_5 inicialment presents en el flascó és:

$$n = 2,69 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{208 \text{ g}} = 0,0129 \text{ mol}.$$

La pressió corresponent a aquest nombre de mols seria:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,0129 \text{ mol})(0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(523,15 \text{ K})}{1,00 \text{ L}} = 0,553 \text{ atm}.$$

Com que la pressió observada és superior a aquesta, s'ha de produir certa dissociació del PCl_5 . Aplicant la llei de les pressions parcials, podem escriure:

$$P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = P_t = 1,00 \text{ atm}. \quad (12)$$

Ara observem que:

Atès que es produeix un mol de PCl_3 i un mol de Cl_2 per cada mol de PCl_5 dissociat,

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{PCl}_3}, \quad P_{\text{PCl}_5} = 0,553 \text{ atm} - P_{\text{Cl}_2}.$$

i podem reescriure l'Equació 12 com:

$$0,553 \text{ atm} - P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1,00 \text{ atm}.$$

Resolent, obtenim:

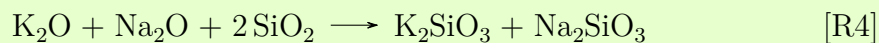
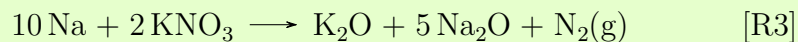
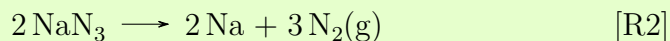
$$P_{\text{Cl}_2} = 0,447 \text{ atm},$$

i

$$P_{\text{PCl}_3} = 0,447 \text{ atm}, \quad P_{\text{PCl}_5} = 0,106 \text{ atm}.$$

Exercici 14. Airbag

Els coixins de seguretat (*airbag*) dels cotxes s'inflen mitjançant una sèrie de reaccions químiques ràpides que produeixen gas en menys de 0,04 s. En les seves primeres versions, la reacció es basava en la descomposició de NaN_3 (extremadament tòxic), seguida de dues reaccions addicionals per neutralitzar els subproductes perillosos. Les equacions químiques d'aquest procés són:



Un coixí de seguretat de conductor té un volum aproximat de 65 L i la pressió

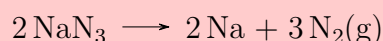
final dins del coixí és de 1,35 atm. La temperatura dins del coixí just després de la reacció és 300 °C (573 K). Suposem que s'utilitzen 65 g de NaN_3 .

1. Quina quantitat de nitrogen gas (N_2) es genera en mols només en la primera reacció?
2. Quin volum ocuparà aquest gas dins del coixí de seguretat segons la llei dels gasos ideals? És suficient aquest volum per inflar completament el coixí de seguretat?
3. Si considerem també la segona reacció, que genera més nitrogen gas, com afectaria això el volum total de gas produït?
4. Quan el gas s'expandeix a l'exterior a través dels orificis del coixí, la seva pressió baixa de 1,35 atm a 1,00 atm. Quin percentatge de reducció de temperatura es produeix durant aquesta expansió?

(Adaptat de [1]).

Resposta

1. La quantitat de nitrogen gas (N_2) generada a R2 ve donada per la descomposició de NaN_3 :



Primer, calculem el nombre de mols de NaN_3 disponibles:

$$n_{\text{NaN}_3} = \frac{65 \text{ g NaN}_3}{65,019 \text{ g mol}^{-1} \text{ NaN}_3} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \quad (13)$$

De l'estequiometria de la reacció, per cada 2 mol de NaN_3 , es formen 3 mol de N_2 :

$$n_{\text{N}_2} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \times \frac{3}{2} = 1,50 \text{ mol N}_2 \quad (14)$$

2. Per a calcular el volum ocupat pel gas, segons la llei dels gasos ideals:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (15)$$

on:

- $n = 1,50 \text{ mol}$
- $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $T = 573 \text{ K}$
- $P = 1,35 \text{ atm}$

$$V = \frac{1,50 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 52,3 \text{ L} \quad (16)$$

El volum necessari per inflar el coixí de seguretat és d'uns 65 L. Atès que només la primera reacció genera 52,3 L, sembla que no és suficient. No obstant això, la segona reacció també genera gas N_2 , augmentant el volum total.

3. Calculem ara la contribució de la reacció R3. Cada 10 mol de Na reacciona per produir 1 mol de N_2 . És fàcil veure que 1 mol de NaN_3 a la primera reacció va generar 1,00 mol de Na. Per tant, la segona reacció produeix:

$$n_{\text{N}_2,2} = 1,00 \text{ mol Na} \times \frac{1}{10} = 0,10 \text{ mol N}_2 \quad (17)$$

Afegint aquest nitrogen al total:

$$n_{\text{N}_2,\text{total}} = 1,50 \text{ mol} + 0,10 \text{ mol} = 1,60 \text{ mol} \quad (18)$$

El nou volum total serà:

$$V_{\text{total}} = \frac{1,60 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 55,7 \text{ L} \quad (19)$$

Aquest volum segueix estant per sota del mínim requerit (65 L), però cal recordar que les reaccions són fortament exotèrmiques, la qual cosa elevarà la temperatura i, en conseqüència, augmentarà el volum de gas.

4. Refredament del gas en expandir-se fora del coixí:

Segons la llei de Gay-Lussac:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (20)$$

On:

- $P_1 = 1,35 \text{ atm}$, $T_1 = 573 \text{ K}$
- $P_2 = 1,00 \text{ atm}$, T_2 és la temperatura final

$$T_2 = T_1 \times \frac{P_2}{P_1} = 573 \text{ K} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{1,35 \text{ atm}} = 424 \text{ K} \quad (21)$$

El percentatge de reducció de temperatura és:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 = \frac{573 \text{ K} - 424 \text{ K}}{573 \text{ K}} \times 100 = 25.9\% \quad (22)$$

Així, la temperatura del gas disminueix aproximadament un 26 % quan s'expandeix fora del coixí de seguretat, ajudant a evitar cremades als passatgers.

Exercici 15. Relació $\frac{C_P}{C_V}$

Perquè hi ha diferències entre els quocients de capacitat calorífica (C_P/C_V) de gasos monoatòmics respecte els diatòmics? (Adona't que si un gas monoatòmic ideal, pel fet d'estar només augmentant la seva energia cinètica translacional té una $C_V = \frac{3}{2}R$, es pot entendre que per a cada component (eix) necessita $\frac{1}{2}R$)

Resposta

Els quocients de la capacitat calorífica dels gasos diatòmics són molt menors que 1,67, i hem d'esbrinar la raó d'aquestes desviacions.

Primerament, notem que C_V , la capacitat calorífica deguda al moviment de translació de les molècules, és igual a $\frac{3}{2}R$, i que hi ha tres components independents de velocitat associats amb el moviment de translació. Per tant, podem inferir que cadascun dels tres moviments de translació independents contribueix amb $\frac{1}{2}R$ a la capacitat calorífica molar. Sobre aquesta base, podríem esperar que, si algun altre tipus de moviment fos accessible a les molècules de gas, hi hauria més contribucions a la capacitat molar i aquestes entrarien en unitats de $\frac{1}{2}R$.

A més de tenir els tres moviments de translació, una molècula diatòmica pot rotar al voltant del seu centre de massa segons dos modes mútuament perpendiculars i independents. Assignant $\frac{1}{2}R$ com la contribució de cadascun d'aquests moviments a la capacitat calorífica, tenim:

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\text{traslació}} + \underbrace{\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R}_{\text{rotació}} = \frac{5}{2}R,$$

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R,$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

Exercici 16.

Qui es mou més ràpid, una molècula d'oxigen o una de nitrogen en dues mostres d'aquests gasos a la mateixa temperatura? Pots explicar perquè la pressió és independent de la natura de les molècules?

Exercici 17.

Calcula la velocitat mitjana de les molècules d'hidrògen a 25°C.

Resposta

La velocitat mitjana de les molècules d'un gas es pot calcular a partir de la distribució de Maxwell-Boltzmann. Utilitzant la distribució de Maxwell com a distribució de probabilitats, es pot determinar la velocitat mitjana molecular en una mostra de gasos:

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) dv$$

Substituint la funció de distribució de Maxwell-Boltzmann:

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

Aplicant la següent integral coneguda de les taules d'integrals:

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

i agafant $n = 1$, s'obté:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{-2}$$

Finalment, simplificant,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (23)$$

Substituint les dades a l'Eq. 23.:

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad T = 298 \text{ K}, \quad M = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \quad (24)$$

$$v_{mitjana} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{\pi \times 2.016 \times 10^{-3}}} \quad (25)$$

$$v_{mitjana} \approx 1.57 \times 10^3 \text{ m/s} \quad (26)$$

Exercici 18.

Considerant que no es comporta idealment, calcula la temperatura de 10 mol de monòxid de carboni (CO) sotmesos a una pressió de 5 kPa en un volum de 2 m³.

Resposta

L'equació de Van der Waals per gasos reals és:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

on a i b són constants que depenen de la naturalesa del gas. En el nostre cas:

- Nombre de mols: $n = 10 \text{ mol}$
- Pressió: $P = 5 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}} = 0,0493 \text{ atm}$
- Volum: $V = 2 \text{ m}^3 = 2000 \text{ L}$
- Constants de Van der Waals per CO:
 - $a = 1,4850 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$
 - $b = 0,03985 \text{ L mol}^{-1}$
- Constant dels gasos: $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Calculem el terme de correcció de la pressió:

$$P + \frac{an^2}{V^2} = 0.0493 + \frac{(1.4850)(10)^2}{(2000)^2} = 0,0493 \text{ atm}$$

Calculem el volum corregit:

$$V - nb = 2000 - (10 \times 0.03985) = 2000 - 0.3985 = 1999,6 \text{ L}$$

Es pot veure com l'efecte de la no idealitat en aquest gas és molt reduït. Substituïm a l'equació:

$$(0.0493)(1999.6) = (10)(0.0821)T$$

$$T = \frac{98.57}{0.821} = 120 \text{ K}$$

Exercici 19. Comportament no ideal d'un gas

Perquè CO_2 i O_2 tenen una desviació negativa respecte al comportament del gas ideal a pressions i temperatures moderades, mentre que l'He i el H_2 presenten una desviació positiva en les mateixes condicions?

Resposta

Els gasos CO_2 i O_2 presenten una desviació negativa respecte al comportament ideal perquè tenen interaccions intermoleculars atractives significatives. Aquestes forces atractives fan que, a pressions i temperatures moderades, les molècules s'acostin més del que prediu l'equació del gas ideal, reduint així el volum efectiu i fent que el factor de compressibilitat $z = \frac{PV}{RT}$ sigui menor que 1.

D'altra banda, els gasos com l'heli (He) i l'hidrogen (H_2) presenten una desviació positiva perquè tenen interaccions intermoleculars molt febles i, a mesura que augmenta la pressió, dominen els efectes de repulsió a causa del volum finit de les molècules. Això fa que el gas ocupi un volum lleugerament superior al que prediu el model ideal, fent que $z > 1$ en aquestes condicions.

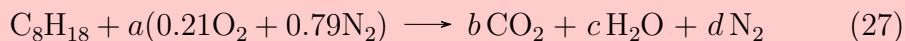
2 Combustió

Exercici 20. Reacció de combustió de l'octà

Determina la reacció de combustió de l'octà en presència d'aire.

Resposta

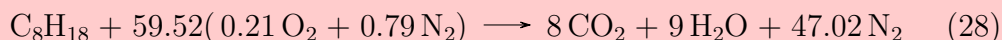
La base de càlcul és 1 mol de C_8H_{18} . Plantegem la reacció de combustió de 1 mol amb a mol d'aire:



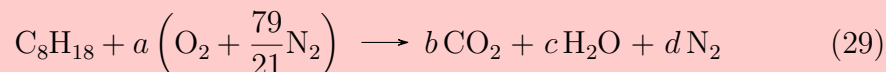
Els coeficients estequiomètrics a , b , c , d es calculen mitjançant el balanç de les espècies atòmiques C, H, O i N:

- Balanç de C: $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol } CO_2 / 1 \text{ mol } C_8H_{18}$
- Balanç de H: $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol } H_2O / 1 \text{ mol } C_8H_{18}$
- Balanç de O_2 : $0.21a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 59,52 \text{ mol aire} / 1 \text{ mol } C_8H_{18}$
- Balanç de N_2 : $0.79a = d \Rightarrow d = 47,02 \text{ mol } N_2 / 1 \text{ mol } C_8H_{18}$

Així, la reacció teòrica de combustió és:



Un mètode alternatiu és plantejar la reacció de combustió en funció només de l'oxigen:



Els balanços es fan com segueix:

- Balanç de C: $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol } CO_2 / 1 \text{ mol } C_8H_{18}$

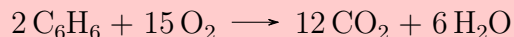
- Balanç de H: $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O}/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de O₂: $a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 12,5 \text{ mol O}_2/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de N₂: $\frac{79}{21}a = d \Rightarrow d = 47,02 \text{ mol N}_2/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$

Exercici 21. Combustió del benzè

Si 8,20 g de C₆H₆ (benzè) es combinen amb oxigen en una reacció de combustió, quants grams d'H₂O es produiran?

Resposta

Equació química equilibrada:



Massa molar de C₆H₆ = 6(12,01) + 6(1,008) = 78,11 g/mol

Massa molar d'H₂O = 2(1,008) + 16,00 = 18,016 g/mol

$$8,20 \text{ g C}_6\text{H}_6 \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78,11 \text{ g C}_6\text{H}_6} \times \frac{6 \text{ mols H}_2\text{O}}{2 \text{ mols C}_6\text{H}_6} \times \frac{18,016 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 5,68 \text{ g H}_2\text{O}$$

Exercici 22. Fòrmula empírica d'un compost petroquímic

Després de la combustió en excés d'oxigen, 12,501 g d'un compost petroquímic van produir 38,196 g de diòxid de carboni i 18,752 g d'aigua. Una anàlisi prèvia va determinar que el compost no conté oxigen. Estableix la seva fórmula empírica.

Resposta

Sabem que el compost només conté carboni i hidrogen. L'objectiu és determinar les masses d'aquests elements i trobar la seva relació molar.

Cada mol de CO_2 conté 1 mol de carboni, per tant, utilitzem un factor de conversió:

$$\text{Massa molar de } \text{CO}_2 = 12,01 + 2(16,00) = 44,01 \text{ g/mol}$$

$$38,196 \text{ g } \text{CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44,01 \text{ g } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \times \frac{12,01 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{C}} = 10,426 \text{ g de } \text{C}$$

Cada mol de H_2O conté 2 mols d'hidrogen:

$$\text{Massa molar de } \text{H}_2\text{O} = 2(1,008) + 16,00 = 18,016 \text{ g/mol}$$

$$18,752 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18,016 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mols } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1,008 \text{ g } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}} = 2,100 \text{ g de } \text{H}$$

$$\text{Massa total calculada} = 10,426 \text{ g C} + 2,100 \text{ g H} = 12,526 \text{ g}$$

Podem comprovar que el pes de C i H en els productes iguala el pes dels mateixos elements en els reactius. Com que el valor inicial és de 12,501 g, la diferència es deu a errors d'arrodoniment.

Ara ens interessa veure en quina proporció estan els mols de C i H en el compost inicial:

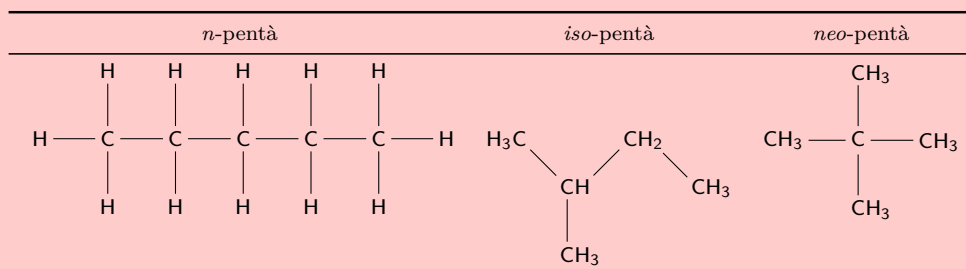
$$\frac{10,426 \text{ g C}}{12,01 \text{ g/mol}} = 0,868 \text{ mols C}$$
$$\frac{2,100 \text{ g H}}{1,008 \text{ g/mol}} = 2,083 \text{ mols H}$$

a partir d'aquests valors podem calcular la fórmula empírica, dividint per qualsevol dels dos i aleshores fent que els valors obtinguts siguin nombres enters:

$$\frac{0,868}{0,868} = 1$$

$$\frac{2,083}{0,868} = 2,4$$

Per obtenir nombres enters, multipliquem per 5, i obtenim la fórmula empírica del compost: C_5H_{12} (pentà). No sabem en quina forma es presentarà, però, el pentà de totes les mostrades a la taula:

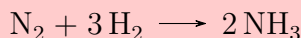
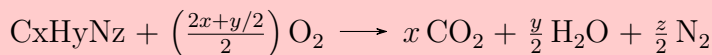


Exercici 23. Fórmula empírica d'un compost $C_xH_yN_z$

Durant l'anàlisi per combustió d'un compost desconegut que conté només carboni, hidrogen i nitrogen, es van mesurar 12,923 g de diòxid de carboni (CO_2) i 6,608 g d'aigua (H_2O). El tractament del nitrogen amb gas H_2 va donar com a resultat 2,501 g d'amoníac (NH_3). La combustió completa de 11,014 g del compost va necessitar 10,573 g d'oxigen (O_2). Quina és la fórmula empírica del compost?

Resposta

Escrivim primer les equacions químiques:



L'important és veure que tot el carboni (en forma de CO_2) que apareix a la primera equació prové del contingut al compost problema, com també passa amb tot l'hidrogen (en forma de H_2O) i tot el nitrogen en forma de NH_3 . Per tant, només ens cal trobar els mols generats de cadascun dels tres elements i la seva proporció en els productes serà la que existia als reactius.

Càlcul del nombre de mols de carboni

$$\begin{aligned} 12,923 \text{ g CO}_2 &\times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,011 \text{ g CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &= \frac{12,923}{44,011} = 0,29363 \text{ mols de C} \end{aligned}$$

Càlcul del nombre de mols d'hidrogen (notar que la segona reacció és a part de la primera; en la segona reacció usem un excés d'hidrogen *addicional* per transformar el nitrogen en un altre compost: amoníac):

$$\begin{aligned} 6,608 \text{ g H}_2\text{O} &\times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mols H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &= \frac{6,608 \times 2}{18,02} = 0,7334 \text{ mols de H} \end{aligned}$$

Càlcul del nombre de mols de nitrogen:

$$\begin{aligned} 2,501 \text{ g NH}_3 &\times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,04 \text{ g NH}_3} \times \frac{1 \text{ mol N}}{1 \text{ mol NH}_3} \\ &= \frac{2,501}{17,04} = 0,1468 \text{ mols de N} \end{aligned}$$

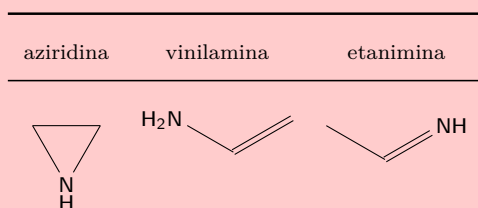
Dividim tots els valors entre el menor nombre de mols (0,1468):

$$\frac{0,29363}{0,1468} = 2 \quad (\text{mol C})$$

$$\frac{0,7334}{0,1468} = 5 \quad (\text{mol H})$$

$$\frac{0,1468}{0,1468} = 1 \quad (\text{mol N})$$

La fórmula empírica del compost és $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, que pot correspondre a diversos isòmers:



Exercici 24. Fonent gel

Calcula l'increment d'energia i d'entalpia en fondre 1 mol de gel. Els volums molars del gel i l'aigua són 0.0196 L/mol i 0.0180 L/mol, respectivament. La calor de fusió de l'aigua és $\Delta H_f = 6.01$ kJ/mol.

Resposta

L'increment d'entalpia (ΔH) en fondre 1 mol de gel és simplement la calor de fusió:

$$\Delta H = \Delta H_f = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Els volums molars del gel i l'aigua són 0.0196 L/mol i 0.0180 L/mol, respectivament. L'increment d'energia interna (ΔU) es pot calcular utilitzant la

relació entre entalpia i energia interna:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

On P és la pressió i ΔV és el canvi de volum. El canvi de volum ΔV es pot calcular com:

$$\Delta V = V_{\text{líquid}} - V_{\text{sòlid}} = 0.0180 \text{ L/mol} - 0.0196 \text{ L/mol} = -0.0016 \text{ L/mol}$$

Convertint el canvi de volum a metres cúbics:

$$\Delta V = -0.0016 \text{ L/mol} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = -1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Assumint que la pressió és 1 atm (101.3 kPa):

$$P\Delta V = 101.3 \text{ kPa} \times (-1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}) = -0.000162 \text{ kJ/mol}$$

Així doncs, l'increment d'energia interna és:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 6.01 \text{ kJ/mol} - (-0.000162 \text{ kJ/mol}) = 6.010162 \text{ kJ/mol}$$

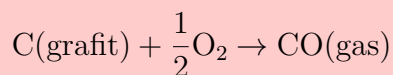
Per tant, l'increment d'energia interna en fondre 1 mol de gel és aproximadament 6.01 kJ/mol, no significativament diferent de l'increment d'entalpia.

Exercici 25. Energia interna de la combustió del grafit

Càlcul de ΔU per a la combustió del grafit a CO (gas) en condicions estàndard (298 K i 1 atm), si l'entalpia de combustió del grafit a CO (ΔH): $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. El grafit té un volum molar de $0,0053 \text{ L mol}^{-1}$.

Resposta

La reacció de combustió del grafit a CO (gas) es pot escriure com:



Per calcular el canvi d'energia interna (ΔU) per a aquesta reacció, utilitzarem la relació entre ΔU i ΔH (entalpia de reacció):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta n_g RT$$

on:

- ΔH és l'entalpia de combustió del grafit a CO.
- Δn_g és el canvi en el nombre de mols de gasos.
- R és la constant dels gasos ideals ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- T és la temperatura en Kelvin.

Per a la reacció de combustió del grafit a CO:

$$\Delta n_g = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Un mol de gas a condicions estàndard ocupa un volum de 22,4L. Per tant, el canvi de 11.2 litres de gas a 298 K fa que la desaparició del grafit ($0,0053 \text{ L mol}^{-1}$) sigui menyspreable.

Així doncs, ΔU es calcula com:

$$\Delta U = \Delta H - \frac{1}{2} RT$$

L'entalpia de combustió del grafit a CO (ΔH) és aproximadament $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Agafant la temperatura de 298 K:

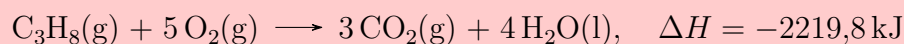
$$\begin{aligned}\Delta U &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1,239 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -111,739 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Exercici 26. Energia interna de la combustió del propà

Determinar la variació d'energia interna per al procés de combustió d'1 mol de propà a 25 °C i 1 atm, si la variació d'entalpia, en aquestes condicions, val -2219,8 kJ.

Resposta

Escrivim primer la reacció igualada



Increment de mols de gasos:

$$n_{\text{reactius}} = 1 + 5 = 6; \quad n_{\text{productes}} = 3 \quad \Rightarrow \Delta n = -3$$

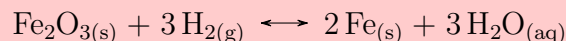
$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = -2219,8 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \times 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -2214 \text{ kJ}$$

Exercici 27. Calor normal de reacció

Calcula la calor normal de la reacció $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \longleftrightarrow 2 \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$

Resposta

La reacció donada és:



Per calcular la calor normal de reacció, fem servir les entalpies de formació estàndard ΔH_f° de les substàncies implicades. Els valors típics són:

| Compost | ΔH_f° (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------------------------|--|
| $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ | -824,2 kJ mol ⁻¹ |
| $\text{H}_{2(\text{g})}$ | 0 kJ mol ⁻¹ |
| $\text{Fe}_{(\text{s})}$ | 0 kJ mol ⁻¹ |
| $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ | -285,8 kJ mol ⁻¹ |

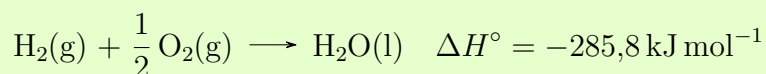
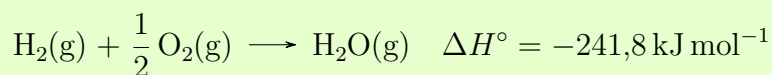
L'entalpia de reacció es calcula com:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactius}) \\ &= [2 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}] - [-824,2 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1}] \\ &= [-857,4 \text{ kJ mol}^{-1}] - [-824,2 \text{ kJ mol}^{-1}] \\ &= -33,2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Per tant, la calor normal de la reacció és $-33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

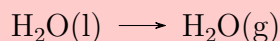
Exercici 28. Entalpia de vaporització de l'aigua

Determineu l'entalpia de vaporització de l'aigua en condicions estàndard a partir de les següents reaccions:



Resposta

L'entalpia de vaporització de l'aigua en condicions estàndard es defineix com:



i es pot obtenir restant les dues equacions:

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) = \Delta H_{\text{vap}}^\circ = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercici 29. Entalpia de reacció

Tenint en compte aquestes energies d'enllaç:

| | $E_b / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------------------------|----------------------------|
| C-O al monòxid de carboni | +1077 |
| C-O al diòxid de carboni | +805 |
| O-H | +464 |
| H-H | +436 |

Calcula l'entalpia de la reacció: $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

Resposta

La reacció donada és:



on el CO té un triple enllaç $\text{C}\equiv\text{O}$ i el CO_2 té dos dobles enllaços $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (és a dir, estem parlant d'enllaços diferents amb diferents energies d'enllaç). Per calcular l'entalpia de reacció, utilitzem les energies d'enllaç proporcionades.

Trencament d'enllaços (requereix energia):

- Enllaç C-O en CO: 1077 kJ mol^{-1}
- Enllaç O-H en H_2O : $2 \times 464 \text{ kJ mol}^{-1} = 928 \text{ kJ mol}^{-1}$

Formació d'enllaços (allibera energia):

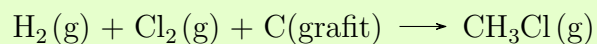
- Enllaços C-O en CO_2 : $2 \times 805 \text{ kJ mol}^{-1} = 1610 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Enllaç H-H en H_2 : 436 kJ mol^{-1}

El càlcul de l'entalpia alliberada durant la reacció és (notar els signes):

$$\begin{aligned}\Delta H &= \text{energia trencament} - \text{energia formació} \\ &= (1077 \text{ kJ mol}^{-1} + 928 \text{ kJ mol}^{-1}) - (1610 \text{ kJ mol}^{-1} + 436 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 2005 \text{ kJ mol}^{-1} - 2046 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -41 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Exercici 30. Entalpia de reacció

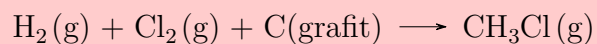
Fent servir les dades de la taula d'energies d'enllaç, estima la calor alliberada a pressió constant en la reacció:



si la calor de vaporització del grafit a àtoms de carboni és de $170.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Resposta

La reacció donada és:



Per calcular l'entalpia de reacció, utilitzem les energies d'enllaç de la taula corresponent i la calor de vaporització del grafit.

Trencament d'enllaços (requereix energia):

- H–H: $104,2 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Cl–Cl: $57,8 \text{ kcal mol}^{-1}$
- C(grafit \longrightarrow àtoms): $170,9 \text{ kcal mol}^{-1}$

Formació d'enllaços (allibera energia):

- 3 enllaços C–H: $3 \times 98,7 \text{ kcal mol}^{-1} = 296,1 \text{ kcal mol}^{-1}$
- 1 enllaç C–Cl: 80 kcal mol^{-1}

El càlcul de l'entalpia de reacció és:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \text{energia trencament} - \text{energia formació} \\ &= (104,2 \text{ kcal mol}^{-1} + 57,8 \text{ kcal mol}^{-1} + 170,9 \text{ kcal mol}^{-1}) \\ &\quad - (296,1 \text{ kcal mol}^{-1} + 80 \text{ kcal mol}^{-1}) \\ &= 332,9 \text{ kcal mol}^{-1} - 376,1 \text{ kcal mol}^{-1} \\ &= -43,2 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

Referències

- [1] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars*. en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: 10.1201/b17581. URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [2] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.