

# Química Enginyeria de l'Automoció: Exercicis

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

Curs 2024-2025

(darrera actualització: 20 de febrer de 2025)

## Índex

1 Els gasos i el seu comportament	1
2 Combustió	17

## 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  $15^{\circ}\text{C}$ , i és de  $1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Al migdia la temperatura és 15 graus més elevada. Quina és la pressió dels pneumàtics ara?.

Les dades són:

- Pressió inicial:  $P_1 = 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Temperatura inicial:  $T_1 = 15^{\circ}\text{C} = 288 \text{ K}$
- Temperatura final:  $T_2 = 30^{\circ}\text{C} = 303 \text{ K}$
- 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  $1.29 \text{ g dm}^{-3}$ ?

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:  $T = -50^\circ\text{C} = 223 \text{ K}$
- 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  $\rho$ :

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

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).

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:

$$PV = nRT$$

Aïllem el volum molar  $V_m$ , considerant  $n = 1 \text{ mol}$ :

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

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  $80^\circ\text{C}$  i  $800 \text{ Torr}$  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.**

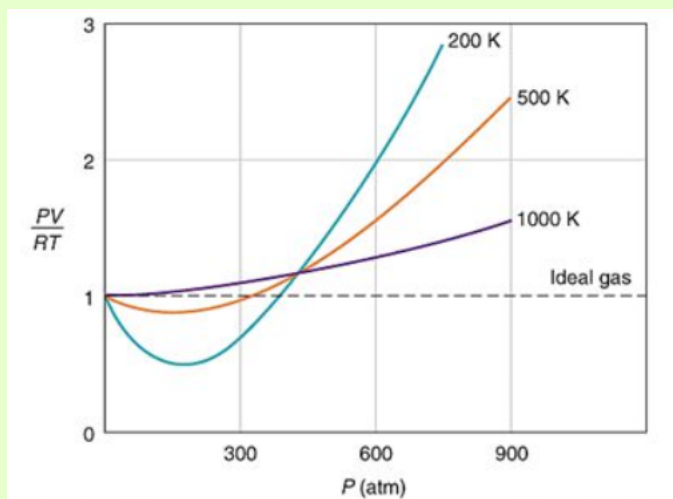
Si a CN la densitat d'un gas ideal és de  $2.62 \text{ g dm}^{-3}$ , quina és la seva massa molar? i quina densitat tindrà a  $300 \text{ K}$  i  $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ?

**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  $\text{H}_2$  i He**

Es prepara una mescla de gasos d'hidrogen ( $\text{H}_2$ ) 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.

**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  $\text{kg mol}^{-1}$ .

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  $nv_{\text{rms}}$ , imposen 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  $n_{\text{H}}$ :

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

Per tant, la concentració de  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  serà menor que en el cas ideal, cosa que, novament, fa necessari afegir més partícules de  $\text{H}_2$  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?.

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

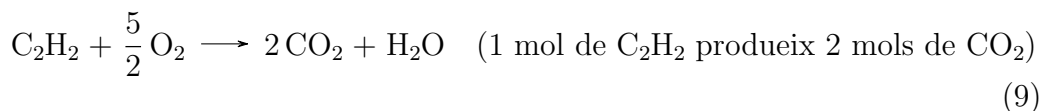
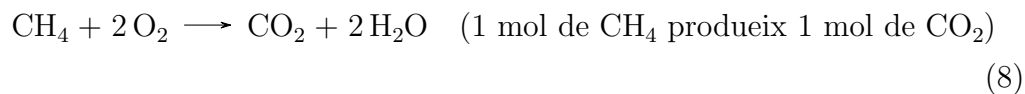
**Exercici 11. Fracció metà en una mescla**

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?

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  $\text{CO}_2$  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:

Així:

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

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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$ . La combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix 4 volums de  $\text{CO}_2$ , 6 volums de vapor d'aigua i 2 volums de  $\text{N}_2$ , tots a la mateixa temperatura i pressió.

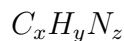
Quants volums d'oxigen es necessiten per a la combustió? Quina és la fórmula molecular del compost?

El compost gasós conté carboni (C), hidrogen (H) i nitrogen (N). Es barreja amb oxigen suficient per a la combustió completa, donant com a productes diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ), aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i nitrogen molecular ( $\text{N}_2$ ).

Es donen les següents dades:

- Volum de la mescla gasosa: 9 volums
- Volum de  $\text{CO}_2$  produït: 4 volums
- Volum de  $\text{H}_2\text{O}$  produït: 6 volums
- Volum de  $\text{N}_2$  produït: 2 volums

Sigui la fórmula del compost:



L'equació de combustió és:

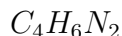


Per la conservació dels àtoms:

- Carboni:  $x = a = 4 \Rightarrow x = 4$  - Hidrogen:  $y = 2b = 6 \Rightarrow y = 6$  - Nitrogen:  $z = 2c = 2 \Rightarrow z = 2$



Així, la fórmula del compost és:



Per trobar el volum d'oxigen utilitzat, considerem la combustió completa:



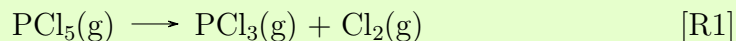
L'oxigen es consumeix en la formació de  $CO_2$  i  $H_2O$ :

$$O_2 \text{ necessari} = \frac{(4 \times 2) + (3 \times 1)}{2} = \frac{8 + 3}{2} = 5.5 \text{ volums}$$

Per tant, el volum d'oxigen necessari és \*\*5.5 volums\*\*.

### 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  $250^\circ C$ . 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 [mahan·quimica·1997])

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  $208 \text{ g mol}^{-1}$ , 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  $\text{PCl}_5$ . 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  $\text{PCl}_3$  i un mol de  $\text{Cl}_2$  per cada mol de  $\text{PCl}_5$  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:

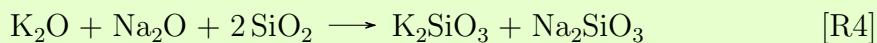
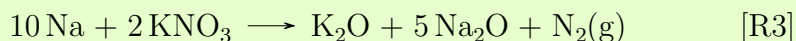
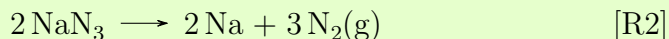
$$P_{\text{Cl}_2} = 0.447 \text{ atm,}$$

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  $\text{NaN}_3$  (extremadament tòxic), seguida de dues reaccions addicionals per neutralitzar els subproductes perillosos. Les equacions químiques d'aquest procés són:



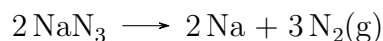
Un coixí de seguretat de conductor té un volum aproximat de 65 L i la pressió final dins del coixí és de 1.35 atm. La temperatura dins del coixí just després de la reacció és 300 °C (573 K). Suposem que s'utilitzen 65 g de  $\text{NaN}_3$ .

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 [bowers'understanding'2014]).

1. Quantitat de nitrogen gas ( $N_2$ ) generada a R2:

La reacció de descomposició de  $NaN_3$  és:



Primer, calculem el nombre de mols de  $NaN_3$  disponibles:

$$n_{NaN_3} = \frac{65 \text{ g}}{65.019 \text{ g mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol} \quad (13)$$

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

$$n_{N_2} = 1.00 \text{ mol} \times \frac{3}{2} = 1.50 \text{ mol} \quad (14)$$

2. Volum ocupat pel gas segons la llei dels gasos ideals:

Utilitzem l'equació dels gasos ideals:

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

On:

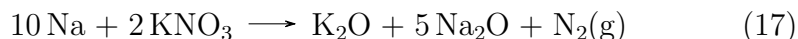
- $n = 1.50 \text{ mol}$
- $R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $T = 573 \text{ K}$
- $P = 1.35 \text{ atm}$

$$V = \frac{1.50 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1.35 \text{ atm}} = 52.3 \text{ L} \quad (16)$$

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  $\text{N}_2$ , augmentant el volum total.

3. Contribució de la segona reacció al volum total de gas:

La reacció R3 genera gas addicional:



Cada 10 mol de Na reacciona per produir 1 mol de  $\text{N}_2$ . Sabem que la primera reacció va generar 1.00 mol de Na. Per tant, la segona reacció produeix:

$$n_{\text{N}_2,2} = 1.00 \text{ mol} \times \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol} \quad (18)$$

Afegint aquest nitrogen al total:

$$n_{\text{N}_2,\text{total}} = 1.50 \text{ mol} + 0.10 \text{ mol} = 1.60 \text{ mol} \quad (19)$$

El nou volum total serà:

$$V_{\text{total}} = \frac{1.60 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1.35 \text{ atm}} = 55.7 \text{ L} \quad (20)$$

Aquest volum segueix estant lleugerament 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:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (21)$$

On:

- $P_1 = 1.35 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 573 \text{ K}$
- $P_2 = 1.00 \text{ atm}$ ,  $T_2$  és la temperatura final

$$T_2 = T_1 \times \frac{P_2}{P_1} = 573 \text{ K} \times \frac{1.00 \text{ atm}}{1.35 \text{ atm}} = 424 \text{ K} \quad (22)$$

El percentatge de reducció de temperatura és:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 = \frac{573 \text{ K} - 424 \text{ K}}{573 \text{ K}} \times 100 = 25.9\% \quad (23)$$

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  $\frac{1}{2}R$ )

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.

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,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (24)$$

Substituint les dades a l'Eq. 24::

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}, \quad T = 298 \text{ K}, \quad M = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \quad (25)$$

$$v_{mitjana} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{\pi \times 2.016 \times 10^{-3}}} \quad (26)$$

$$v_{mitjana} \approx 1.57 \times 10^3 \text{ m/s} \quad (27)$$

### 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 m<sup>3</sup>.

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  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  tenen una desviació negativa respecte al comportament del gas ideal a pressions i temperatures moderades, mentre que l'He i el  $\text{H}_2$  presenten una desviació positiva en les mateixes condicions?

Els gasos  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  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 prediria 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.



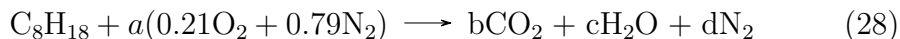
D'altra banda, els gasos com l'heli (He) i l'hidrogen (H<sub>2</sub>) presenten una desviació positiva perquè tenen interaccions intermoleculars molt febles i, a mesura que augmenta la pressió, dominen els efectes de repulsió a causa del volum finit de les molècules. Això fa que el gas ocupi un volum lleugerament superior al que prediu el model ideal, fent que  $z > 1$  en aquestes condicions.

## 2 Combustió

### Exercici 20.

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

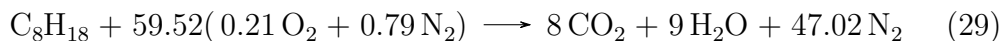
La base de càlcul és 1 mol de C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Plantegem la reacció de combustió de 1 mol amb  $a$  moles d'aire:



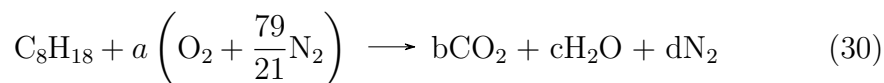
Els coeficients estequiomètrics  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  es calculen mitjançant el balanç de les espècies atòmiques C, H, O i N:

- Balanç de C:  $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de H:  $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de O<sub>2</sub>:  $0.21a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 59.52 \text{ mol aire} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de N<sub>2</sub>:  $0.79a = d \Rightarrow d = 47.02 \text{ mol N}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$

Així, la reacció teòrica de combustió és:



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



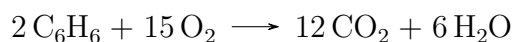
Els balanços es fan com segueix:

- Balanç de C:  $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de H:  $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de O<sub>2</sub>:  $a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 12.5 \text{ mol O}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de N<sub>2</sub>:  $\frac{79}{21}a = d \Rightarrow d = 47.02 \text{ mol N}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$

**Exercici 21.**

Si 8,20 g de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (benzè) es combinen amb oxigen en una reacció de combustió, quants grams de H<sub>2</sub>O es produiran?

Equació química equilibrada:



Massa molar de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 6(12,01) + 6(1,008) = 78,11 g/mol

Massa molar de H<sub>2</sub>O = 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.**

Després de la combustió amb 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.

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<sub>2</sub> conté 1 mol de carboni, per tant, utilitzem un factor de conversió:

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

$$38,196 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2} \times \frac{1}{\cancel{44,01} \text{ g } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \times \frac{12,01 \text{ g } C}{\cancel{1 \text{ mol } C}}$$

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

Cada mol de  $\text{H}_2\text{O}$  conté 2 mols d'hidrogen:

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

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

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

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

Com que el valor inicial és de 12,501 g, la diferència es deu a errors d'arrodoniment.

Càlcul de la relació molar:

$$\frac{10,426 \text{ g C}}{12,01 \text{ g/mol}} = 0,868 \text{ mols C}$$

$$\frac{2,100 \text{ g H}}{1,008 \text{ g/mol}} = 2,083 \text{ mols H}$$

Determinació de la fórmula empírica:

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

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

Per obtenir nombres enters, multipliquem per 5, i obtenim la fórmula empírica del compost:  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (pentà).

**Exercici 23.**

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 ( $\text{CO}_2$ ) i 6,608 g d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). El tractament del nitrogen amb gas  $\text{H}_2$  va donar com a resultat 2,501 g d'amoníac ( $\text{NH}_3$ ). La combustió completa de 11,014 g del compost va necessitar 10,573 g d'oxigen ( $\text{O}_2$ ). Quina és la fórmula empírica del compost?

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

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

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  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ .

**Exercici 24.**

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.

Per fondre 1 mol de gel ( $\text{H}_2\text{O}$  sòlid) a  $0^\circ\text{C}$  i convertir-lo en aigua líquida a  $0^\circ\text{C}$ , necessitem conèixer la calor de fusió de l'aigua. La calor de fusió de l'aigua és  $\Delta H_f = 6.01$  kJ/mol.

L'increment d'entalpia ( $\Delta H$ ) 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 ( $\Delta U$ ) es pot calcular utilitzant la relació entre entalpia i energia interna:

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

On  $P$  és la pressió i  $\Delta V$  és el canvi de volum.

El canvi de volum  $\Delta V$  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:

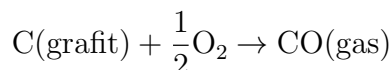
$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 6.01 \text{ kJ/mol} - (-0.000162 \text{ kJ/mol}) = 6.010162 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, l'increment d'energia interna en fondre 1 mol de gel és aproximadament 6.01 kJ/mol, i l'increment d'entalpia és 6.01 kJ/mol.

**Exercici 25.**

Càlcul de  $\Delta U$  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 ( $\Delta H$ ):  $-110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El grafit té un volum molar de  $0.0053 \text{ L mol}^{-1}$ .

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



Per calcular el canvi d'energia interna ( $\Delta U$ ) per a aquesta reacció, utilitzarem la relació entre  $\Delta U$  i  $\Delta H$  (entalpia de reacció):

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

On:

- $\Delta H$  és l'entalpia de combustió del grafit a CO.
- $\Delta n_g$  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 22.4 L. 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,  $\Delta U$  es calcula com:

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

L'entalpia de combustió del grafit a CO ( $\Delta H$ ) 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.**

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

**Exercici 27.**

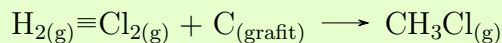
Tenint en compte aquestes energies d'enllaç:

	$E_b / \text{kJ mol}^{-1}$
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:  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$

**Exercici 28.**

Fent servir les dades de la Taula 1, estima l'energia alliberada a pressió constant en la reacció:



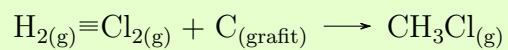
si la calor de vaporització del grafit a àtoms de carboni és de  $170.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Taula 1: Energies d'enllaç promig en  $\text{kcal mol}^{-1}$  [mahan·quimica·1997]

Enllaç	$D$	Enllaç	$D$
C-H	98.7	C-C	82.6
C-F	$\approx 110$	C=C	145.8
C-Cl	80	C≡C	199.6
C-Br	69	C-O	85
C-I	55	C=O	178
C-N	80	O-H	110.6

**Exercici 29.**

Fent servir les dades de la Taula 1, estima l'energia alliberada a pressió constant en la reacció:



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