

Tema B

Unidad 4 – Cinética química

Ejercicio 1)

La ley de velocidad de la reacción: $O_2(g) + 2 NO(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$ es: $v = k [O_2] [NO]^2$. Se midieron los siguientes datos en una serie de experimentos a 500°C (notar que hay datos faltantes):

Exper. N°	[NO] ₀ (M)	[O ₂] ₀ (M)	veloc. inicial, (M.s ⁻¹)
1	0,013	0,011	$3,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,014	?	$5,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,029	?	$17,0 \cdot 10^{-3}$

Estimá la concentración inicial de oxígeno esperada para los 2 casos faltantes, de acuerdo con la ley de velocidad de la reacción. Determiná el valor de la constante específica de velocidad, k , con sus unidades, a esa temperatura, mostrando en forma clara el procedimiento que seguís para ello.

Ejercicio 2)

En la situación siguiente, indicá cuál de las continuaciones propuestas (a, b o c) resulta apropiada para continuar el párrafo. Explicá brevemente en qué se basa tu elección y tus descartes:

SITUACION : Al pasar de 460 K a 500 K, la reacción de CO (g) con Cl₂ (g) para generar gas fosfeno (COCl₂) incrementa su velocidad, v , 10 veces. Esto es debido a que dicho incremento de T ...

Continuación a) ... aumenta el número de colisiones 10 veces entre las moléculas de CO y Cl₂.

Continuación b) ... provoca un aumento de 10 veces en el valor de la constante de velocidad, k .

Continuación c) ... provoca un aumento de 10 veces en el valor de la energía de activación de la reacción, E_a .

Ejercicio 3)

En la situación siguiente, indicá cuál de las continuaciones propuestas (a, b o c) resulta apropiada para continuar el párrafo. Explicá brevemente en qué se basa tu elección y tus descartes:

SITUACION : El mecanismo planteado para la reacción : $A(g) + BC(g) \rightarrow AB(g) + C(g)$ posee dos pasos elementales secuenciales:



El compuesto ABC ...

Continuación a) ... es el complejo activado de la reacción global.

Continuación b) ... es un intermediario de reacción y, como tal, no aparece explícitamente en la estequiometría de la reacción global.

Continuación c) ... es un intermediario de reacción que se ubica en un máximo de energía potencial, ya que los enlaces AB y BC están tensionados.

Algunas fórmulas y algunos datos

para A reactivo (coef. estequiom. a): $[A] = [A]_0 - akt$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$ $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/ K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$ 1 atm = 1,013 bar

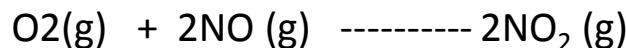
Unidad 4 – Cinética química**Ejercicio 1)**

La ley de velocidad de la reacción: $O_2(g) + 2 NO(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$ es: $v = k [O_2] [NO]^2$. Se midieron los siguientes datos en una serie de experimentos a 500°C (notar que hay datos faltantes):

Exper. N°	[NO] ₀ (M)	[O ₂] ₀ (M)	veloc. inicial, (M.s ⁻¹)
1	0,013	0,011	$3,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,014	?	$5,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,029	?	$17,0 \cdot 10^{-3}$

Estimá la concentración inicial de oxígeno esperada para los 2 casos faltantes, de acuerdo con la ley de velocidad de la reacción. Determiná el valor de la constante específica de velocidad, k , con sus unidades, a esa temperatura, mostrando en forma clara el procedimiento que seguís para ello.

$$V = k [O_2][NO]^2$$



Experimento 1:

$$3,2 \times 10^{-3} \text{ M/s} = k \cdot (0,011)(0,013)^2 = 1721,4 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-2}$$

Con el valor de k calculamos [O₂] en los experimentos restantes:

Experimento 2

$$[O_2] = V / k [NO]^2 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} / (1721 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1})(0,014 \text{ M})^2 = 0,017 \text{ M}$$

Experimento 3

$$[O_2] = V / k [NO]^2 = 17 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} / (1721 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1})(0,029 \text{ M})^2 = 0,012 \text{ M} \text{ (Exp 3)}$$

Exper. N°	[NO] ₀ (M)	[O ₂] ₀ (M)	veloc. inicial. (M.s ⁻¹)
1	0,013	0,011	3,2 10 ⁻³
2	0,014	?	5,8 10 ⁻³
3	0,029	?	17,0 10 ⁻³

Otra forma es estimar primero la $[O_2]_2$ con Exp 1 y 2

$$v_1/v_2 = k [O_2]_1 [NO]^2_1 / K [O_2]_2 [NO]^2_2 \text{ simplifico los valores de } k$$

$$3.2 \times 10^{-3} / 5.8 \times 10^{-3} = (0,011)(0,013)^2 / [O_2]_2 (0,014)$$

$$\text{Despejo } [O_2]_2 = 0,017M$$

Otra forma es estimar primero la $[O_2]_3$ con Exp 1 y 3

$$v_1/v_3 = k [O_2]_1 [NO]^2_1 / K [O_2]_3 [NO]^2_3 \text{ simplifico los valores de } k$$

$$3.2 \times 10^{-3} / 17 \times 10^{-3} = (0,011)(0,013)^2 / [O_2]_3 (0,029)$$

$$\text{Despejo } [O_2]_3 = 0,012M$$

Y ahora calculamos el valor de k con cualquiera de las expresiones:

Ejercicio 2)

En la situación siguiente, indicá cuál de las continuaciones propuestas (a, b o c) resulta apropiada para continuar el párrafo. Explicá brevemente en qué se basa tu elección y tus descartes:

SITUACION: Al pasar de 460 K a 500 K, la reacción de CO (g) con Cl₂ (g) para generar gas fosgeno (COCl₂) incrementa su velocidad, v, 10 veces. Esto es debido a que dicho incremento de T ...

Continuación a) ... aumenta el número de colisiones 10 veces entre las moléculas de CO y Cl₂.

Continuación b) ... provoca un aumento de 10 veces en el valor de la constante de velocidad, k.

Continuación c) ... provoca un aumento de 10 veces en el valor de la energía de activación de la reacción, E_a.

Opcion correcta : b

Si pensamos en la ley de velocidad

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

Independientemente de los valores de n y m, si k aumenta 10 veces, v tambien lo hara.

Porque no la opcion a:

Si el aumento de T aumentara 10 veces el numero de colisiones , no puede relacionarse esto con la velocidad directamente, ya que no todas las colisiones dan lugar a la reacción

Porque no la opcion c: usando ec de Arrenhius

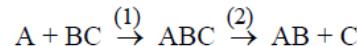
Si al aumentar T, aumentara la E_a de la reacción , no aumenaria su velocidad ya que a Mayor E_a , menor sera k y menor la velocidad de la reaccion

$k = A e^{-E_a/RT}$ aumenta E_a → -E_a/RT es mas negativo → e^{-E_a/RT} disminuye → k disminuye

Ejercicio 3)

En la situación siguiente, indicá cuál de las continuaciones propuestas (a, b o c) resulta apropiada para continuar el párrafo. Explicá brevemente en qué se basa tu elección y tus descartes:

SITUACION : El mecanismo planteado para la reacción : $A(g) + BC(g) \rightarrow AB(g) + C(g)$ posee dos pasos elementales secuenciales:



El compuesto ABC ...

Continuación a) ... es el complejo activado de la reacción global.

Continuación b) ... es un intermediario de reacción y, como tal, no aparece explícitamente en la estequiométría de la reacción global.

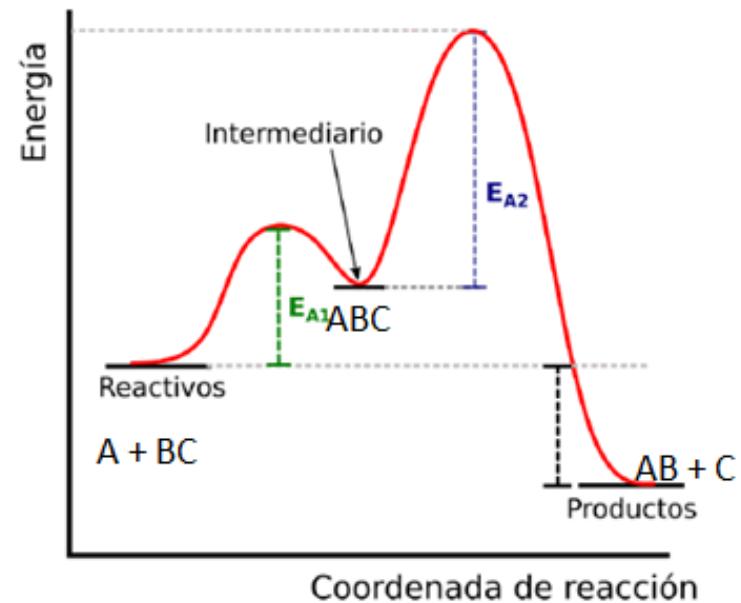
Continuación c) ... es un intermediario de reacción que se ubica en un máximo de energía potencial, ya que los enlaces AB y BC están tensionados.

Respuesta correcta : b

ABC es un intermediario, por eso no se encuentra en la reacción global

Si lo ubicamos en un grafico de energía potencial representaría un mínimo local

Un complejo activado no debe aparecer en los pasos de un mecanismo , pero si Correspondiera a un maximo de E potencial ya que es una especie totalmente inestable



Algunas fórmulas y algunos datos

para A reactivo (coef. estequiom. a): $[A] = [A]_0 - akt$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$ $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

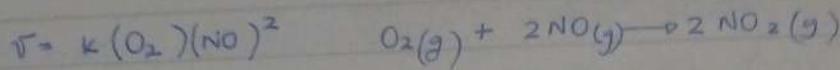
$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

Unidad 4

Cinética - Tema B.

Problema (1)



Exp 1.

$$3,2 \times 10^{-3} \text{ M/s} = k \cdot 0,095 \text{ M} \cdot (0,013 \text{ M})^2$$

despejo.

$$k = 1721,4 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Ahora que conozco k , calculo $[O_2]$ en los experimentos restantes.

$$(O_2) = \frac{r}{k(NO)^2}$$

Exp 2

$$(O_2) = \frac{5,8 \times 10^{-3} \text{ M.s}^{-1}}{1721 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1} \cdot (0,014 \text{ M})^2}$$

$$(O_2) = 0,017 \text{ M.}$$

Exp 3.

$$(O_2) = \frac{17 \times 10^{-3} \text{ M.s}^{-1}}{1721 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1} \cdot (0,029 \text{ M})^2}$$

$$(O_2) = 0,012 \text{ M.}$$

Si lo hubiera hecho \circ estimando O_2 ...

$$r = k(O_2)(NO)^2$$

$$\frac{\sqrt{r_3}}{\sqrt{r_2}} = 0,55$$

$$\frac{\sqrt{r_3}}{\sqrt{r_2}} = \frac{k(O_2)_3 (NO)_3^2}{k(O_2)_2 (NO)_2^2}$$

$$\frac{0,0095 \text{ M}}{(O_2)_2} = \frac{(O_2)_3 (NO)_3^2}{(O_2)_2 (NO)_2^2}$$

NOTA

$$0,55 = \frac{0,0095 \text{ M}}{(O_2)_2}$$

$$\rightarrow (O_2)_2 = 0,017 \text{ M}$$

Hago el mismo cálculo para Exp 1 y 3

$$\frac{v_1}{v_3} = 0,188 \quad \frac{(O_2)_1 (NO)_1^2}{(O_2)_3 (NO)_3^2} = \frac{0,0022 \text{ m}}{(O_2)_3}$$

$$(O_2)_3 = 0,012 \text{ m.}$$

Y ahora calculo k , con cualquiera de los experimentos.

$$v_1 = k (O_2)_1 (NO)_1^2$$
$$k = \frac{v_1}{(O_2)_1 (NO)_1^2} = 1721,4 \text{ m}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Problema (2)

La opción correcta es la b.

Si el aumento de T , aumentaría 50 veces el nº de colisiones, esto no puede relacionarse tan directamente con la velocidad, ya que no todas las colisiones dan lugar a la reacción.

Si al aumentar T , aumentara la Ea, la reacción no aumentaría su velocidad, ya que si $Ea \uparrow$, $k \downarrow$.

$$k = A e^{-Ea/RT}$$

$Ea \uparrow$

$-Ea/RT$ es más negativo.

$e^{-Ea/RT}$ disminuye

k disminuye.

Si pensamos en la ley de velocidad.

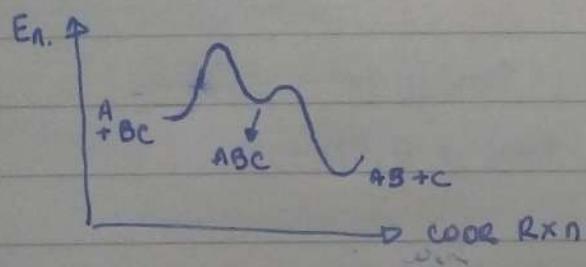
$$T = k (CO)^n (Cl_2)^m$$

No importan los valores de n y m , si k aumenta 50 veces, T también.

Problema ③.

La respuesta correcta es la b.

ABC es un intermediario, por eso no se encuentra en la Reacción global, pero si lo ubicáramos en un gráfico de energía potencial, este sería un mínimo local.



Un complejo ACTIVADO no debe aparecer en los pasos de un mecanismo, este sí corresponde a un máximo de E.potencial ya que es una especie totalmente inestable.

Unidad 5 – Termodinámica

Ejercicio 1)

Algunos óxidos metálicos reaccionan frente al CO₂ (g) formando carbonatos, según la reacción:



donde M representa al metal. ¿Es estable el MgO (s) en una atmósfera de 1 bar de CO₂, a 400 K? Justificá tu respuesta e indicá las suposiciones que usás en tu razonamiento.

Algunos datos termodinámicos de la reacción (1), en caso de que el metal sea magnesio:

$\Delta H^\circ = -101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = -177 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, medidas a 298 K y 1 bar.

Ejercicio 2)

En un recipiente adiabático de paredes rígidas ($C_k = 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) se colocan 0,02 moles de H₂ (g) y 0,01 moles de O₂ (g), todo a 25 °C inicialmente. Por medio de una chispa, el hidrógeno se quema para dar agua gaseosa, según la siguiente reacción:



¿Cuál es la temperatura final que alcanza el sistema? Justificá tus respuestas e indicá las suposiciones que usás en tus razonamientos.

Datos: $C_V (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta U_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Todos los datos fueron medidos a 298 K y 1 bar.

Ejercicio 3)

¿Esperás que la reacción:



se vea favorecida, desfavorecida o no se vea afectada por un aumento de la temperatura del sistema?

Fundamentá brevemente tu respuesta.

Ayuda memoria de algunas Fórmulas y unidades:

$$pV = nRT \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad C_p = C_V + R \quad \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol} \quad H = U + PV$$

Ejercicio 1)

Para más detalles de resolución ver fotos del tema B (abajo)

Algunos óxidos metálicos reaccionan frente al CO_2 (g) formando carbonatos, según la reacción:

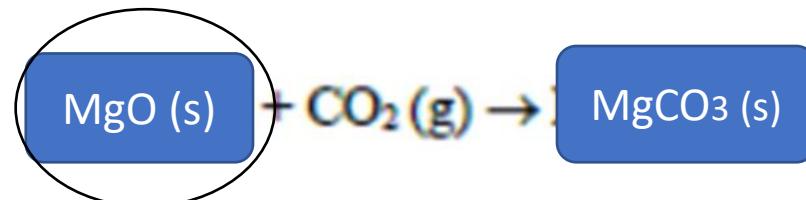


donde M representa al metal. ¿Es estable el MgO (s) en una atmósfera de 1 bar de CO_2 , a 400 K? Justificá tu respuesta e indicá las suposiciones que usás en tu razonamiento.

Algunos datos termodinámicos de la reacción (1), en caso de que el metal sea magnesio:

$\Delta H^\circ = -101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = -177 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, medidas a 298 K y 1 bar.

Hablamos de considerar



Estable implica que esta reacción NO SEA ESPONTÁNEA a esta P t T

¿Criterio de espontaneidad? $\overline{\Delta G} > 0$

$$\overline{\Delta G} = -30,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta H} - T\overline{\Delta S}$$

$$<0$$

$$\overline{\Delta H} \quad \overline{\Delta S}$$

Supongo que

Espontánea , MgO NO ES ESTABLE FRENTE AL CO_2 EN ESAS CONDICIONES de P y T

No cambian en ese intervalo de T (298-400)K

Algunas consideraciones para ciclos termodinámicos

- Primero defino mi sistema y que pasa dentro
- Planteo claramente el estado inicial y final del sistema
- ¿Está balanceada la reacción química, si hay alguna involucrada?
- ¿Esto me proporciona datos del problema?
- ¿Qué datos tengo para describir el Estado Inicial y final ?(P, T, V, n o m)
- ¿El sistema está a P o V cte?
- ¿Bomba , calorímetro?
- ¿Es ideal o me dan C_k?

PENSAR SIEMPRE PARA LLEGAR DE E_i a E_f
Los pasos del ciclo solo son de dos tipos

Cambiar Temp sin que
reaccione nada o que cambie de
fase

$$n \underline{C_p(v)} \Delta T, \text{ o } m \underline{C_p} \Delta T$$

Reacción o Cambio de
Fase a T cte
 ΔH o ΔU a T cte

Ejercicio 2)

En un recipiente adiabático de paredes rígidas ($C_k = 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) se colocan 0,02 moles de H_2 (g) y 0,01 moles de O_2 (g), todo a 25 °C inicialmente. Por medio de una chispa, el hidrógeno se quema para dar agua gaseosa, según la siguiente reacción:

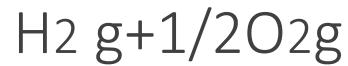


¿Cuál es la temperatura final que alcanza el sistema? Justificá tus respuestas e indicá las suposiciones que usás en tus razonamientos.

Datos: $C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta U_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Todos los datos fueron medidos a 298 K y 1 bar.

- Primero defino mi sistema y que pasa dentro
- Planteo claramente el estado inicial y final del sistema
- ¿Está balanceada la reacción química, si hay alguna involucrada?
- ¿Esto me proporciona datos del problema?
- ¿Qué datos tengo para describir el Estado Inicial y final ?(P, T, V, n o m)
- ¿El sistema está a P o V cte?
- ¿Bomba , calorímetro?
- ¿Es ideal o me dan Ck?

Inicial



$T_i = 25^\circ\text{C}$

0,02 +0,01

$$\Delta U_{\text{total}} = Q_{\text{total}} = -C_k \Delta T$$

Final



0,02 Tf?

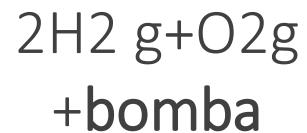
$$\Delta U_1 = \underline{Q_1} = n^{\circ} \text{ moles } \Delta \bar{U}_f (\text{T cte})$$

$$\Delta U_2 = \underline{Q_2} = n \bar{C_v} \Delta T$$

0,02 H₂O(g)
 25°C

$$\Delta U_{\text{total}} = Q_{\text{total}} = -C_k \Delta T = n \Delta \bar{U}_{\text{form}} + n \bar{C_v}(\text{H}_2\text{O}_g) \Delta T$$

Inicial

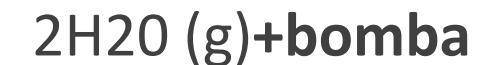


$T_i = 25^\circ\text{C}$

0,02 mol + 0,01
mol

$$\Delta U_{\text{total}} = Q_{\text{total}} = 0$$

Final



0,02 mol T_f ?

$$\Delta U_1 = Q_1 = n^{\circ} \text{ moles } \Delta U_f (\text{T cte})$$

$$\Delta U_2 = Q_2 = n C_v \Delta T + C_k \Delta T$$

0,02 mol $\text{H}_2\text{O(g)}$ + bomba
 25°C

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 = Q_{\text{total}} = n \overline{\Delta U}_{\text{form}} + n \overline{C_v(\text{H}_2\text{O}_g)} \Delta T + C_k \Delta T$$

Saco ΔT de factor común

$$\Delta U_{\text{total}} = Q_{\text{total}} = -C_k \Delta T = n \Delta U^{\circ}_{\text{form}} + n C_v(H_2O_g) \Delta T$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 = Q_{\text{total}} = n \Delta U^{\circ}_{\text{form}} + n C_v(H_2O_g) \Delta T + C_k \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{- (n \Delta U^{\circ}_{\text{form}})}{n C_v(H_2O_g) + C_k}$$

Fijarse C_k y C_v están en J! y $\Delta U^{\circ}_{\text{form}}$ en KJ

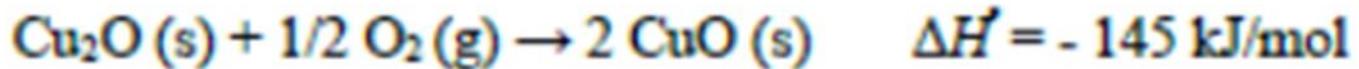
$$\Delta T = 48 \quad \Delta T = T_f - 298K = 48 \\ T_f = 346K$$

$$(346K - 273K) = 73^{\circ}C$$

$$\Delta T = T_f - 25^{\circ}C = 48 \\ T_f = 73^{\circ}C$$

Ejercicio 3)

¿Esperás que la reacción:



se vea favorecida, desfavorecida o no se vea afectada por un aumento de la temperatura del sistema?

Fundamentá brevemente tu respuesta.

¿Cómo se que algo está favorecida con la temperatura?

Ya se como es el

$$\overline{\Delta H} < 0$$

$$\overline{\Delta S} ?$$

$$\overline{\Delta S} < 0$$

$$\overline{\text{Sp}} < \overline{\text{Sr}}$$

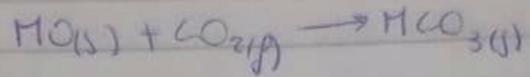
$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta H} - T \overline{\Delta S}$$

Viendo esto cuando aumento la temperatura cual es el término que favorezco y de que signo

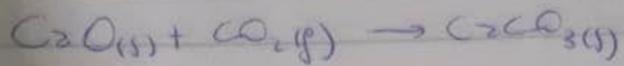
A > T favorezco el término positivo con lo cual DESFAVOREZCO la REACCIÓN

U5 Tema A

Ejercicio 1



Es estable el CaO(s) a 1 bar de CO_2 a 400 K?



El CaO(s) será estable en dichas condiciones si la reacción no es espontánea.

A P y T fijos puede utilizar como criterio de espontaneidad la Energía libre de Gibbs tal que:

$\Delta G > 0$ no espontáneo

$\Delta G < 0$ Espontáneo

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

Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la T° , entonces

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Utilizando las dadas:

$$\Delta G(400\text{K}) = -178 \text{ kJ/mol} - 400 \text{ K} (0,161 \text{ kJ/Kmol})$$

$$\Rightarrow \Delta G(400\text{K}, 1\text{bar}) = -113,6 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G < 0 \Rightarrow$ Reacción espontánea para la f.e. CaO no será estable a 1 bar de CO_2 a 400 K

Como criterio de espontaneidad y estabilidad puedo usar ΔG . Si $\Delta G > 0$, entonces la Reacción no es espontánea y por lo tanto el MO (en este caso CaO) será estable.

ΔG se calcula como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

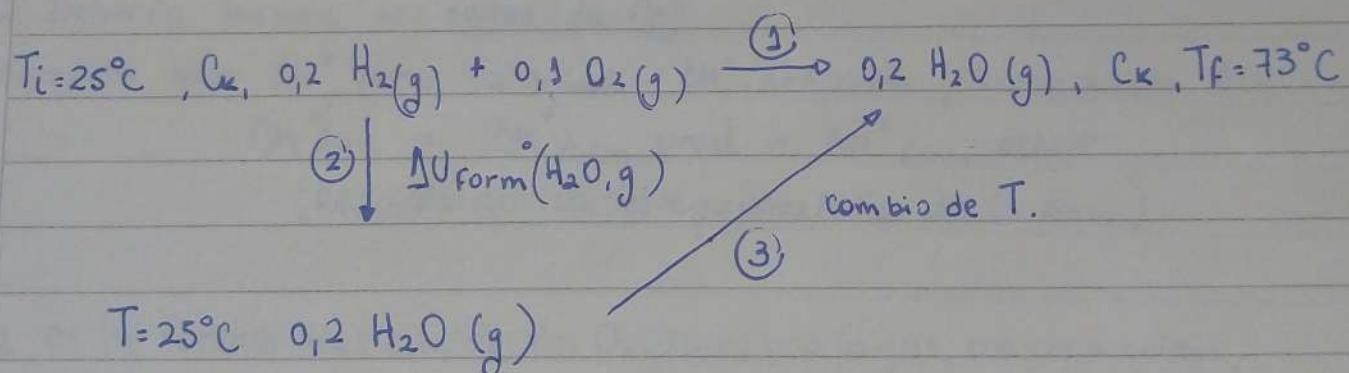
Con los datos obtenidos

$$\begin{aligned}\Delta G &= -572 \text{ kJ/mol} - 400 \text{ K} \cdot (-365 \text{ J/K.mol}) \\ &= -193,6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Es muy importante aclarar que estoy utilizando datos de ΔH y ΔS a 298 K pero evolucionando espontaneidad a 400 K. Estoy suponiendo que ΔH y ΔS no varían (al menos significativamente) en el rango de T° usadas.

Como ΔG es negativo, la Reacción es espontánea y por lo tanto CaO (reactivo de la Reacción) no será estable.

Problema ②.



Tengo Recip Adiabático $Q=0$. $\left. \begin{array}{l} \Delta U_1 = 0 \\ \text{paredes rígidas } V = \text{cte.} \end{array} \right\}$

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3.$$

$$\Delta U_2 = 0,2 \cdot \Delta U_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)$$

$$\Delta U_3 = C_k \cdot \Delta T + 0,2 \cdot C_V \Delta T$$

$$\Delta T = 73^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 48$$

$$\Delta U_3 = 1000 \text{ J/K} \cdot 48 \text{ K} + 0,2 \cdot 28 \text{ J/K mol} \cdot 48 \text{ K}$$
$$= 48.268,8 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = -\Delta U_2$$

$$-48.268,8 \text{ J} = 0,2 \cdot \underbrace{\Delta U_F^\circ (\text{H}_2\text{O}, g)}_{-241,3 \text{ kJ/mol}}$$

Problema ③

i) La entropía de la reacción (ΔS) va a ser mayor a cero, porque se parte de un sólido y se obtiene un sólido y un gas. El gas presenta más desorden y libertad de movimiento que el sólido, por lo que, si $S_{prod} > S_{react} \Rightarrow \Delta S_{reacción} > 0$.

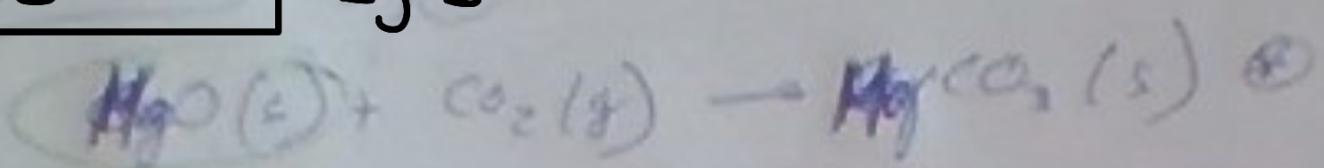
Sabemos que, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ④

Para favorecer una reacción, queremos hacerla más espontánea, es decir, se busca que ΔG sea lo más negativo posible. Si $\Delta S > 0$, al aumentar T , el término entropíco de ④ se hará más negativo, favoreciendo la espontaneidad de la reacción.

Si ΔH es menor a cero, la reacción será espontánea para toda T , aumentando igualmente su espontaneidad con T .

Si $\Delta H > 0$, la reacción será espontánea a partir de una T_i tal que $\Delta H = T_i \Delta S$. **Este caso**

05 - TB EJ 1



↳ estable en esas condic. a 400 K?

Estable frente a $\text{CO}_2 \Rightarrow$ reacción \textcircled{R} no sea espontánea
 P, T dcs — criterio espontaneidad: $\Delta G > 0$ no esp.
 $\Delta G < 0$ esp.

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$$

Suponiendo ΔH , ΔS no varían con T:

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H}^{\circ} - T \Delta \bar{S}^{\circ}$$

$$\Delta \bar{G} = -101 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(400 \text{K} \cdot (-177 \frac{\text{J}}{\text{K}}) \right) -$$

$$= -101 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 400 \cdot 0,177 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

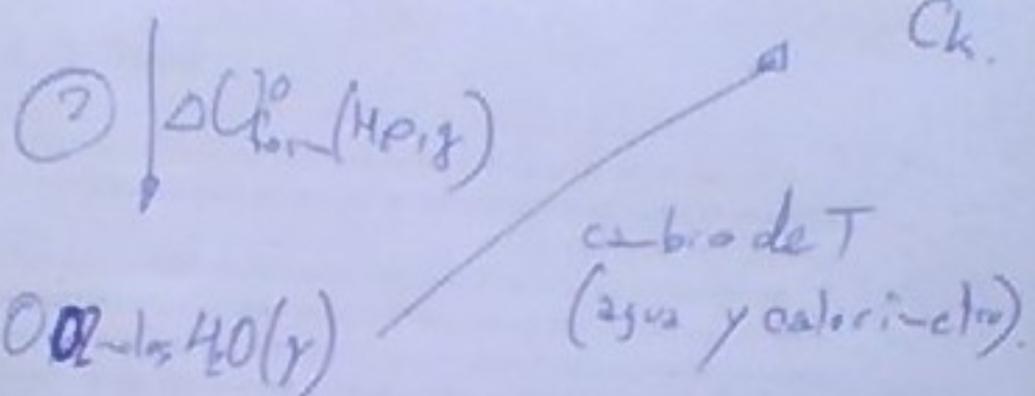
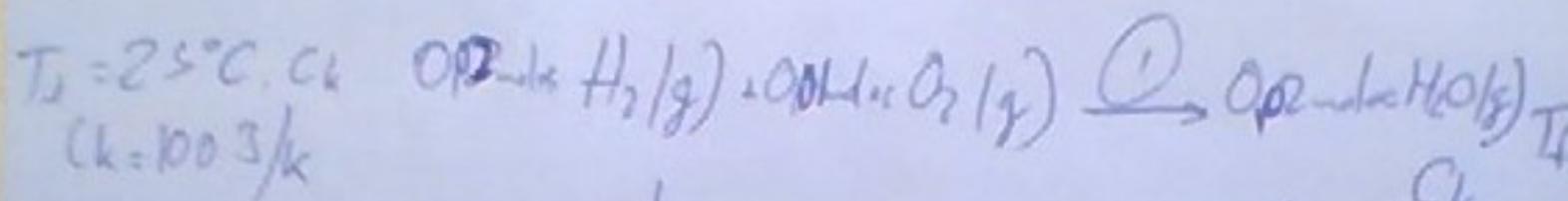
$$\boxed{\Delta \bar{G} = -30,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \Rightarrow \text{exp. favorecida}$$

$\therefore \text{MgCO}_3(\text{s})$ no es estable frente a CO_2
 a 1 bar, 400 K

U5 - TB

Ej. 2

2



$$T = 25^\circ\text{C}, \quad 0,02 \text{ mol H}_2\text{O}(g)$$

$$\begin{aligned} &\text{Procp adiabatico } Q=0 \\ &\text{paredes rigidas } V=\text{cte} \end{aligned} \quad \Delta U_f = U_f - U_i = \Delta U_2 + \Delta U_3$$

$$\Delta U_2 = 0,02 \text{ mol} \cdot \Delta \bar{U}_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta U_3 = C_4 \cdot \Delta T + 0,02 \text{ mol es. } C_v^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = T_f - T_i = \frac{-0,02 \text{ mol} \cdot (-240 \text{ kJ/mol})}{0,100 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} + 0,02 \text{ mol} \cdot 0,022 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

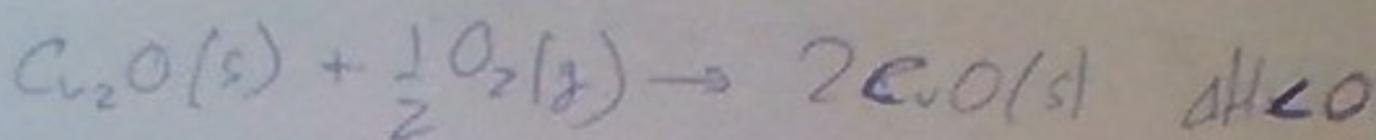
$$T_f - T_i = 48 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_f = 25^\circ\text{C} + 48^\circ\text{C} = 73^\circ\text{C}$$

105-TB

ej ③

③

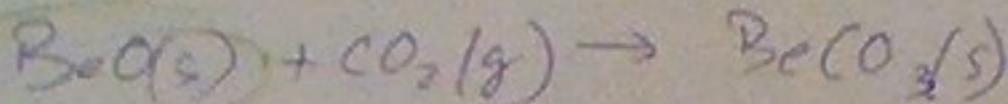


La entropía de la reacción (ΔS) será menor a cero: se consume sustancia gaseosa. El gas presenta mayor "desorden" q' los sólidos, por ello $S_{\text{prod}} < S_{\text{react}}$ $\Rightarrow \Delta S_{\text{reacc}} < 0$.

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

Reacción favorecida \equiv más espontánea, es decir ΔG lo más negativo posible. $\Delta S < 0$, por lo tanto a altas temperaturas $-T \Delta S$ se hace muy positivo \rightarrow desfavorece la reacción. Si $\Delta H > 0$, como $-T \Delta S > 0$, no habría T alq' la reacc. fuera espontánea.

Como $\Delta H < 0$, si T no es muy alta, ΔG podrá ser negativa y la reacción tiene lugar (avalitativamente).



¿estable a esas condiciones a 400 K?

Estable frente a $\text{CO}_2 \Rightarrow$ reacción no sea
 P.T. ctes \rightarrow criterio espontaneidad $\Delta G^\circ < 0$ no esp.
 $\Delta G < 0$ esp.

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$$

Suponiendo ΔH y ΔS no varian con T:

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H}^\circ - T \Delta \bar{S}^\circ$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G} &= -43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(400 \text{K} \cdot (-177 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}) \right) \\ &= -43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 400 \cdot 0,177 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta \bar{G} = +27,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad \left| \begin{array}{l} > 0 \Rightarrow \text{no} \\ \text{espontáneo} \end{array} \right.$$

$\therefore \text{BeO}(s)$ estable frente a CO_2 a 400 K

15-70] ϵ_T ②

$T_1 = 25^\circ\text{C}$ (O₂) undos H₂(g) + O₂ undos O₂(g) ① opt undos
 $C_k = 1000 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ H₂O(l, 49°C)

② $\int \Delta U_{\text{form}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, g)$ ③ $\Delta U_{\text{form}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, l)$ Cu
O₂ undos H₂O(g, 25°C) Centro de T
(agua(l)) y
estacioneta

Recip. adiabático: $Q = 0$
Partes rígidas: V-cto $\Delta U_1 = 0 = \Delta U_2 + \Delta U_3$

$\Delta U_2 = 0,1 \text{ undos. } \bar{\epsilon}U_1 (\text{H}_2\text{O}, g)$

$\Delta U_3 = C_k \Delta T + 0,1 \text{ undos. } \bar{\epsilon}U_1 (\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T$

$-|\Delta U_2| \cdot \text{ calor liberado x reacción } \rightarrow 25^\circ\text{C}$ } + ΔU_3

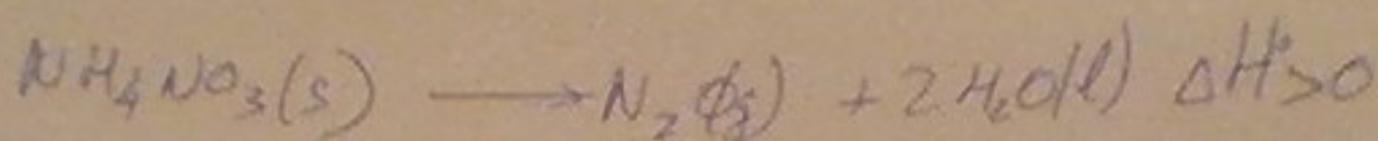
$\Delta U_2 = -\Delta U_3 = - \left(1000 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (49^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) + 0,1 \text{ undos. } \frac{28}{24} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 24 \text{ K} \right)$

$Q = \Delta U_2 = - \left(1000 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 24 \text{ K} + 0,1 \text{ undos. } \frac{28}{24} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 24 \text{ K} \right)$

$Q = \Delta U_2 = -24067 \text{ J}$ } Liberados calor undos
 $\rightarrow \Delta U_2 (\text{undos}) = -24067 \text{ J}$

[Usar] Ej. ③

③



La entropía de la reacción (ΔS) será mayor a cero: a partir de un sólido, se forman un gas y un líquido; más "desordenados".

$$\therefore \Delta S_{\text{prod}} > S_{\text{react}} \Rightarrow \Delta S_{\text{reacción}} > 0$$

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

Reacción favorecida = más espontánea, es decir ΔG lo más negativo posible.

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ a altas temperaturas $-T \Delta S$ se hace muy negativo \rightarrow favorece la reacción

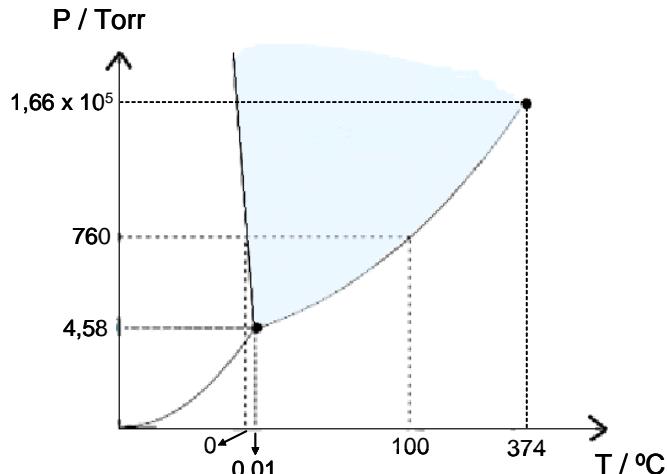
$\Delta H > 0$; como $-T \Delta S < 0$, a T suficientemente alta, $T \Delta S > \Delta H$ y $\Delta G < 0$.

Unidad 6 – Equilibrio de Fases
Ejercicio 1

Se observa a la derecha el diagrama de fases del agua pura (no está a escala). Con ayuda de este diagrama, indicá cómo será ΔG (menor, igual o mayor que cero) para los siguientes cambios de fase:

- $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 4,58 Torr y 0,01 °C
- $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ a 4 Torr y 25 °C
- $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 760 Torr y -10 °C

Justificá brevemente tus respuestas.


Ejercicio 2

La ciudad de La Paz (Bolivia) está a 3650 m sobre el nivel del mar, y su presión barométrica es cercana a los 500 Torr (1 atm = 760 Torr). ¿La temperatura de ebullición del agua pura allí será mayor, menor o igual a 100 °C? Justificá tu respuesta en no más de 10 renglones, usando la ecuación termodinámica correspondiente.

Ejercicio 3

Una solución compuesta por 108 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$, $Mr = 180$) y 1000 g de agua tiene una temperatura de congelación de -1,12 °C (a presión normal). Sabiendo que la temperatura de fusión normal del agua pura es 0 °C, calculá la temperatura de congelación que tendría una solución acuosa de urea (CH_4N_2O) 0,9 molal. (Nota: la glucosa y la urea son solutos moleculares no volátiles)

Ayuda-memoria de algunas fórmulas y unidades:

$$pV = nRT$$

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

$$P_T = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B$$

$$P_T = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}$$

$$P_i = y_i \cdot P_T$$

$$\Pi = i.C.R.T$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m_{tot}$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m_{tot}$$

$$C_p = C_V + R$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\sigma = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\sigma = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$\ln \frac{P(T_1)}{P(T_2)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$$

$$H = U + PV$$

$$v = C - F + 2 - r$$

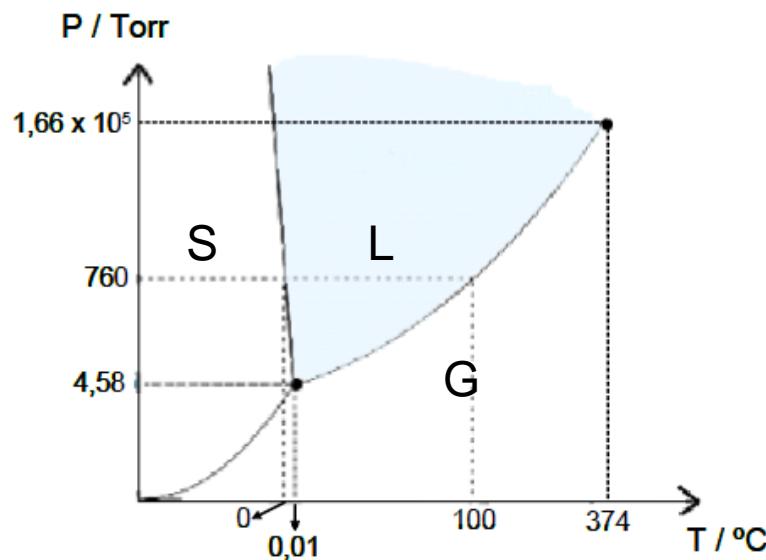
Unidad 6 – Equilibrio de Fases

Ejercicio 1

Se observa a la derecha el diagrama de fases del agua pura (no está a escala). Con ayuda de este diagrama, indicá cómo será ΔG (menor, igual o mayor que cero) para los siguientes cambios de fase:

- $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 4,58 Torr y 0,01 °C
- $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ a 4 Torr y 25 °C
- $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 760 Torr y -10 °C

Justificá brevemente tus respuestas.



- Corresponde al punto triple---- coexisten las 3 fases : equilibrio de gases = $\Delta G = 0$
- Zona en que es estable la fase gaseosa, por lo tanto el proceso l---g sera Espontaneo= $\Delta G < 0$
- Zona en que es estable la fase sólida, por lo tanto s---l no sera espontanea(si El proceso inverso) = $\Delta G > 0$

Ejercicio 2

La ciudad de La Paz (Bolivia) está a 3650 m sobre el nivel del mar, y su presión barométrica es cercana a los 500 Torr (1 atm = 760 Torr). ¿La temperatura de ebullición del agua pura allí será mayor, menor o igual a 100 °C? Justificá tu respuesta en no más de 10 renglones, usando la ecuación termodinámica correspondiente.

T_{eb} agua = 100 °C cuando P=1 atm = 760 Torr
a P = 500 Torr ?

Observando el diagrama de fases vemos que la curva del equilibrio l---g es monotonamente creciente

Al disminuir la P ---- disminuiria la T eb

Se requiere menos Ec para que las moléculas del líquido pasen al vapor bajo una p = 500 Torr que bajo la presión = 760 Torr

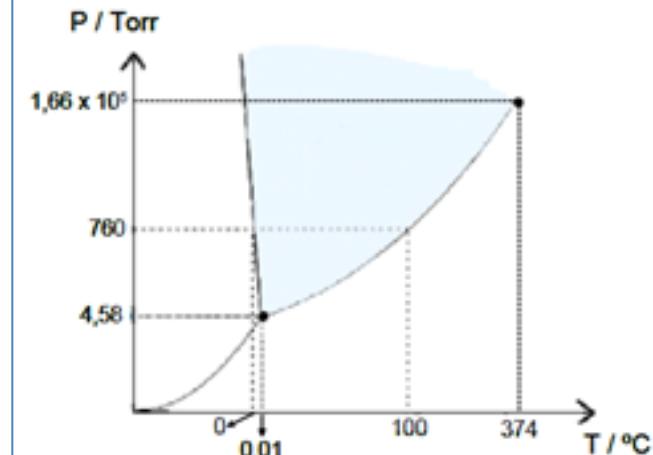
Según EC Clapeyron- Clausius:

$$\ln P_1/P_2 = -\Delta H_{vap}/R(1/T_1 - 1/T_2)$$

(Suponiendo ΔH_{vap} constante en ese rango de T)

$$P_1 = 760 \text{ Torr} \quad P_2 = 500 \text{ Torr}$$

Si $P_1 > P_2 \rightarrow \ln P_1/P_2 > 0$ y como $\Delta H_{vap} > 0$ (proceso endotérmico) $\rightarrow -\Delta H_{vap}/R < 0 \rightarrow (1/T_1 - 1/T_2) < 0 \rightarrow 1/T_1 < 1/T_2$ o sea $T_2 < T_1$ como se dedujo cualitativamente



Ejercicio 3

Una solución compuesta por 108 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$, $Mr = 180$) y 1000 g de agua tiene una temperatura de congelación de $-1,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a presión normal). Sabiendo que la temperatura de fusión normal del agua pura es $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, calculá la temperatura de congelación que tendría una solución acuosa de urea (CH_4N_2O) 0,9 molal. (Nota: la glucosa y la urea son solutos moleculares no volátiles)

Solucion de glucosa

$$\Delta T_f = K_c m \quad m \text{ glucosa : } 0,6 \text{ molal}$$

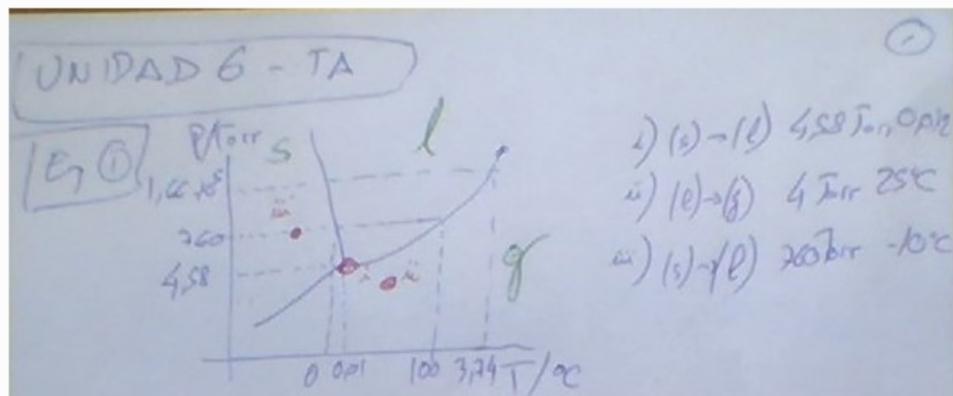
K_c depende del solvente es independiente de la naturaleza de soluto para los dos casos

$$K_c = \Delta T_f / m = T_f^{\text{puro}} - T_f^{\text{solucion}} / m = 0^{\circ}\text{C} - (-1,12\text{ }^{\circ}\text{C}) / 0,6 \text{ m} = 1.87\text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

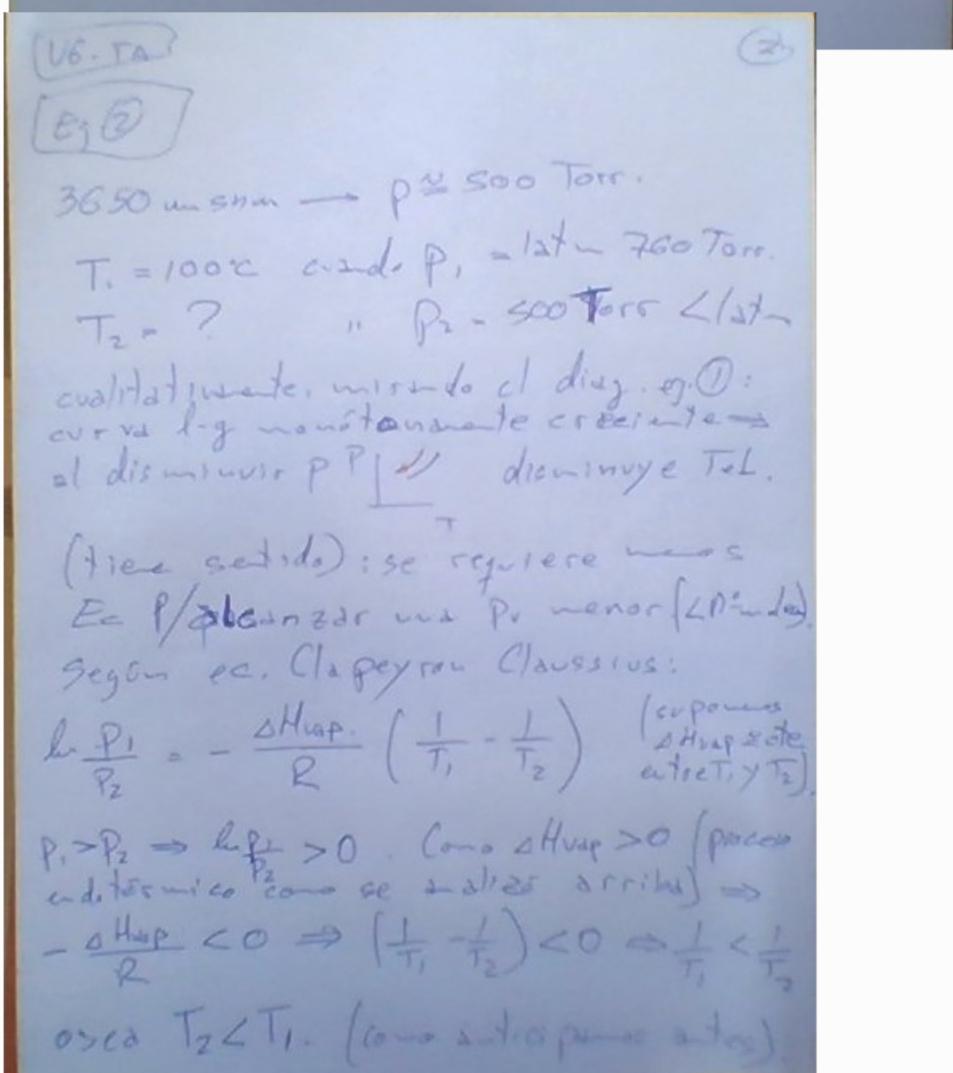
Solucion de Urea

$$\Delta T_f = K_c m = 1,87\text{ }^{\circ}\text{C/m} \times 0,9m = 1,68\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_f^{\text{solucion urea}} = T_f^{\text{puro(agua)}} - 1,68\text{ }^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{C} - 1,68\text{ }^{\circ}\text{C} = -1,68\text{ }^{\circ}\text{C}$$



- i) corresponde al punto triple \rightarrow coexisten las 3 fases \Rightarrow equilibrio fases $\Rightarrow \Delta G = 0$
- ii) zona en g' es estable la fase (g) , por lo tanto el proceso $(l) \rightarrow (g)$ será espontáneo $\Rightarrow \Delta G < 0$
- iii) zona en g' predominante es estable la fase (s) , por lo tanto $(s) \rightarrow (l)$ no será espontáneo (el proceso inverso: $s \rightarrow l$) $\Rightarrow \Delta G > 0$.



L06 - 7A

ej. ③

$$\Delta T_f = \varrho K_c M \rightarrow \text{en este caso: } 1 \text{ kg soluto}$$

$$M_r = 180 \text{ g/mol} \rightarrow 108 \text{ g} = \frac{108 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} =$$

↓ P/aditocundidores

$$= 0,6 \text{ molar}$$

∴ en este caso $M = 0,6 \text{ molar}$

K_c : depende del solvente; indep de la naturaleza del soluto $\Rightarrow = P/102$

2 casos.

$$K_c = \frac{\Delta T_f}{m} = \frac{T_f^{\text{pure}} - T_f^{\text{sol}}}{M} = \frac{0^\circ\text{C} - (-1,12^\circ\text{C})}{0,6 \text{ M}}$$

$$K_c = \frac{1,12 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{m}}{0,6} = 1,87 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{m}$$

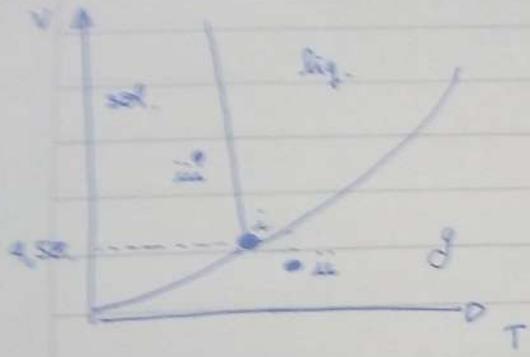
Para la solución de urea:

$$\Delta T_f = K_c \cdot M = 1,87 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{mol} \cdot 0,99 \text{ mol},$$

$$\Delta T_f = 1,68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\therefore \boxed{T_{\text{congel. aducim}} = -1,68 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Problema 1.



i) Estoy en el punto triple, cualquier cambio de fase y en particular $H_2O \text{ l} \rightarrow g$ tendrá $\Delta G = 0$.

ii) En las condiciones de $T_g P_1$, la fase estable es la gaseosa, por lo que el cambio de $g \rightarrow l$ no será espontáneo $\Delta G > 0$.

iii) En estas condiciones de $T_g P_1$, la fase sólida es la estable, por lo que será espontáneo el cambio de fase de $l \rightarrow s$, es decir $\Delta G < 0$.

Problema 2)

Mirando la ecuación $\ln \frac{P(T_1)}{P(T_2)} = \underbrace{-\frac{\Delta H_{vap}}{R}}_{<0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \star$

si $P(T_1)$ tierra y $P(T_2)$ venus

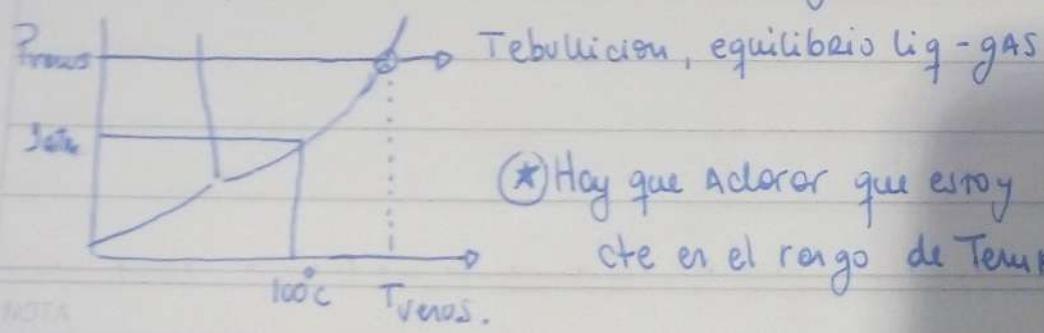
$$P(T_1)/P(T_2) < 1 \Rightarrow \ln P(T_1)/P(T_2) < 0.$$

Sabemos que ΔH_{vap} es > 0 , por lo que $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$ debe ser > 0 .

$$\frac{1}{T_1} \text{ tiene que ser mayor que } \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 < T_2$$

Es decir que la $T_{\text{el venus de ebullición}}$ será mayor que la Tierra

También se podía deducir mirando el diagrama del ejercicio 1.



\star Hay que Aclarar que estoy suponiendo ΔH_{vap} constante en el rango de Temp $T_1 - T_2$.

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$
pendiente
graf 1(x)

$\Delta H_{\text{lig-gas}}$
es negativa
cero.

$\Delta H_{\text{lig-gas}}$
tiene que
ser positiva.

NOTA

Problema ③.

$T_{\text{fus}} \text{ agua} = 0^\circ\text{C}$

$T_{\text{congel}} \text{ sol. 0,6 molal glucosa} = -1,12^\circ\text{C}$.

$T_{\text{congel}} \text{ sol. } \left(\frac{24 \text{ g urea}}{1000 \text{ g agua}} \right) = ?$

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m$$

para glucosa $1,12^\circ\text{C} = K_{\text{cr}} \cdot 0,6 \text{ molal}$

$$K_{\text{cr}} = 1,87 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$$

Calculo ahora la molalidad de la solución de urea

$$\text{moles / kg}$$

$$24 \text{ g urea} \longrightarrow 1000 \text{ g agua.}$$

$$\frac{24 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 0,4 \text{ moles}$$

} solución 0,4 molal urea.

$$\Delta T_{\text{cr}} = 1,87 \text{ } ^\circ\text{C/molal} \cdot 0,4 \text{ molal} = 0,748 \text{ } ^\circ\text{C} = T_{\text{congel}} - T_{\text{fus.}}$$

$$T_{\text{congel}} (\text{sc urea}) = -0,748^\circ\text{C}$$

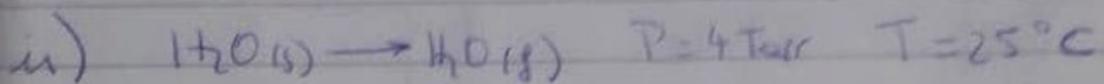
Tema C

U 6

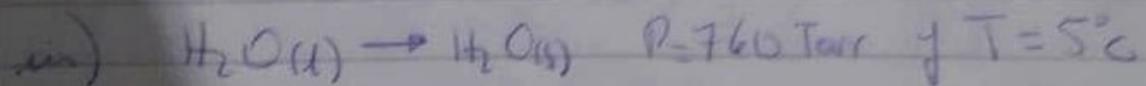
Ejercicio 1



En estas condiciones de P y T, se sitúa en el Punto triple donde coexisten las 3 fases y el proceso se lo considera reversible $\Rightarrow \Delta G = 0$



En estas condiciones nos encontramos en la fase Vapor, la fase líquida fue la fase estable y el vapor entresí $\Delta G < 0$. A este proceso se lo conoce como sublimación.



En este caso la fase estable es el líquido por lo cual $\Delta G > 0$ (no espontáneo)

Ejercicio 2

$$P_2 = 516 \text{ torr} \times 0,75 \text{ atm}$$

$$P_1 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

Para poder determinar como sera la T_2 a esa presión se puede utilizar la ec Clapeyron - Clausius para lo cual se supone que

- 1) Fase gaseosa: gases ideales
- 2) $V_{l,s} \ll V_g$
- 3) ΔH no varia con T en el rango de trabajo.

$$\underbrace{\frac{P(T_2)}{P(T_1)}}_{>0} = \frac{\Delta H_{\text{vp}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(datos del problema) <0 ya que $\Delta H_{\text{vp}} > 0$ debido a que hay que entregar energía para romper las interacciones intermoleculares

$$\text{Por ende } \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} < \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 > T_2$$

por lo tanto, cuando $P = 570 \text{ torr}$, la temperatura de ebullición sera menor a 100°C

Ejercicio 3

Solución: 144 g glucosa ($M_r = 180$) y 1000 g H_2O
 $T_c = -1,50^\circ C$ (\approx punto de congelación)

$$T_{f,12} = 0^\circ C$$

$$T_c (\text{sc urea}) = ? / 0,6 \text{ mol/l}$$

$$\text{molalidad sc glucosa} = \frac{\text{m glucosa}}{1000 \text{ g} H_2O} = 0,8 \text{ mol/l}$$

Son solutos no volátiles en un SV que pude congelarse
 \Rightarrow lo que va a ocurrir es desorciones cónicas.

$$\Delta T_c = k_c m \quad \text{y} \quad \Delta T_c = T_{f,sv} - T_{f,sc}$$

\Rightarrow Para 12 sc de glucosa:

$$T_{f,sv} - T_{f,sc} = k_c m_{gluc}$$

De este enunciado se calcula k_c 12 sc no depende de 12 identidades del soluto añadido, sino que solo depende de 12 molalidad del SV. Entonces, calculo k_c con los datos de 12 sc de glucosa y luego puedo calcular $T_{f,sc}$ urea

$$\Rightarrow k_c = \frac{T_{f,sv} - T_{f,sc} \text{ gluc}}{m_{gluc}} = \frac{0^\circ C - (-1,50^\circ C)}{0,8 \text{ mol/l}}$$

$$\Rightarrow k_c = 1,88 \text{ } ^\circ C \text{ mol/l}$$

Ahora, para 12 sc de urea.

$$T_{f,sv} - T_{f,sc} \text{ urea} = k_c m_{urea}$$

$$\Rightarrow T_{f,sc} \text{ urea} = T_{f,sv} - k_c m_{urea} = 0^\circ C - \frac{1,88 \text{ } ^\circ C \text{ mol/l}}{0,6 \text{ mol/l}}$$

$$\Rightarrow T_{f,sc} \text{ urea} = -1,13^\circ C$$