

Tema 4

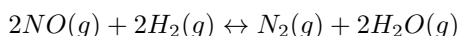
1. En un tanque esférico de 1m de diámetro se colocan 32 moles de un gas supuesto ideal a 1200°C. Se lleva al sistema hasta una presión de 5 atm.
 - (a) Representar en un diagrama P vs V la evolución indicando P, V y T para los puntos inicial y final.
 - (b) Calcular W, Q, ΔH, ΔU para la evolución.
 - (c) Indicar si sería posible con un aprovechamiento de no más del 90% del calor desprendido en la evolución, llevar 1 litro de agua de 20°C hasta la temperatura de ebullición trabajando a 1 atm. Justificar con cálculos. En caso de no ser posible calcular la cantidad máxima de agua que calentaría.

Datos: $C_v(\text{gas ideal}) = 5 \text{ cal/mol K}$; $R = C_p - C_v = 2 \text{ cal/mol K}$; $C_e(\text{agua líquida}) = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$; $\delta_{\text{agua}} = 1 \text{ kg/dm}^3$; $V_{\text{esférica}} = 4/3\pi r^3$

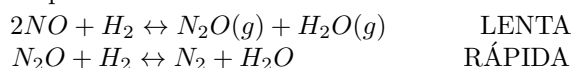
2. (a) Se introducen en un reactor 2,130 kg de cloro y 30 moles de agua que se combinan de acuerdo a la ecuación:
$$2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \leftrightarrow 4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g)$$
 Cuando se alcanza el equilibrio, en la mezcla gaseosa hay 12,5 moles de oxígeno. Sabiendo que el reactor opera a 150 °C y presión de 1 atm, ambas constantes, calcular:
 - I. K_c y K_p a la temperatura dada.
 - II. Indicar que condiciones de presión (alta o baja) favorecerán la mayor producción de cloruro de hidrógeno.(b) Una muestra de 1,00 g de un metal X se agrega a 100 cm³ de solución 0,5 M de H_2SO_4 . El metal X reacciona totalmente dando iones X^{2+} . Se desea determinar su masa molar pero se desconoce el volumen de H_2 desprendido.

Sabiendo que el ácido en exceso requiere exactamente 0,0334 litros de solución 0,5 M de NaOH para su neutralización completa, calcular la masa molar de X.

- (c) ¿Qué volumen de solución acuosa de ácido sulfúrico al 10% m/v habrá que agregar a 1 litro de solución de HCL de pH=2 para que el pH final sea 1? ($a=1$)
3. Estimar la temperatura a la cual es termodinámicamente posible que la reducción del óxido de hierro(III) bajo condiciones estándar de acuerdo a la siguiente reacción endotérmica:
$$2\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{C}(s) \leftrightarrow 4\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$$
4. (a) Indicar cuál(es) de las siguientes afirmaciones es falsa para una reacción que se lleva a cabo en presencia de un catalizador positivo. Justificar.
 - I. La energía de activación disminuye por acción del catalizador.
 - II. La velocidad de la reacción catalizada es menor que la velocidad de la reacción sin catalizar.
 - III. Si el catalizador es muy efectivo, podría hacer espontánea una reacción que no lo sería sin él.(b) La siguiente reacción:



transcurre según las siguientes etapas elementales:

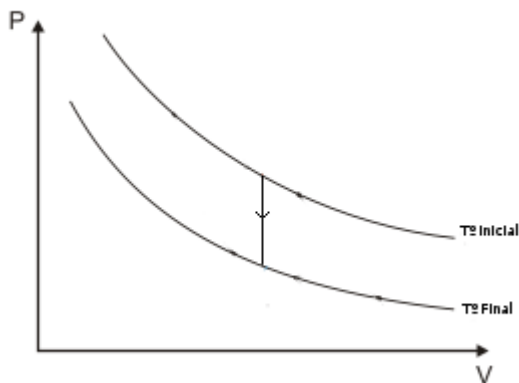


indicar si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas. Justificar

- I. $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2$
 - II. $v = k [\text{N}_2\text{O}] [\text{H}_2]$
 - III. El orden global de la reacción es 3.
5. (a) Se tiene una muestra de sulfato de potasio, indicar justificando:
 - I. ¿Qué estado de agregación cree que poseerá a 20°C?
 - II. ¿Conducirá la corriente eléctrica?
 - III. ¿Es probable que sea soluble en agua? ¿y en CCl_4 ?(b)
 - I. Definir los conceptos de presión de vapor y temperatura de ebullición. Indicar de que dependen.
 - II. ¿Es verdadero o falso que los líquidos con alto punto de ebullición tienen bajas presiones de vapor? Fundamentar su respuesta.(c) Para iguales condiciones de presión y temperatura, ordenar los siguientes gases: oxígeno, hidrógeno y amoníaco en orden creciente de desviación de la idealidad. Justificar.
 - (d) Explicar brevemente que tipo de semiconductor constituye el silicio dopado con fósforo.

Respuestas

1. (a) Volumen Tanque = $4/3\pi(0,5m)^3 \cong 523,6 \text{ dm}^3$
 t° inicial = 1473 K
 presión inicial = $\frac{nRT}{V} = \frac{32 \cdot 0,082 \cdot 1473}{3523,6} = 7,38 \text{ atm}$
 presión final = 5 atm
 t° final = $\frac{PV}{nR} = \frac{5 \cdot 523,6}{32 \cdot 0,082} = 997,71 \text{ K}$



- (b) Como la evolución es isocórica ($V = \text{cte}$) a priori sale que $W = 0$ y como $C_v = 5$ entonces $C_p = 7$.
 $\Delta H = m \cdot C_p \cdot \Delta t = 32 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal/molK} \cdot (-475,29 \text{ K}) = -106,46 \text{ kcal}$
 $\Delta U = m \cdot C_v \cdot \Delta t = 32 \text{ mol} \cdot 5 \text{ cal/molK} \cdot (-475,29 \text{ K}) = -76,05 \text{ kcal}$
 $Q = \Delta U - W = \Delta U - 0 = -76,05 \text{ kcal}$
- (c) Como la evolución es isobárica $Q = \Delta H$
 $\Delta H = m \cdot C_e \cdot \Delta t = 1000 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/gC} \cdot 80 \text{ C} = 80000 \text{ cal}$
 Siendo el calor desprendido anteriormente de $76,05 \text{ kcal}$ es claro que no es posible.
 $76,05 \text{ kcal} \cdot 1000 \text{ k}^{-1} \cdot 0,9 = x \cdot 1 \text{ cal/gC} \cdot 80 \text{ C} \rightarrow x = 855,6 \text{ g}$

2. (a)

	$2Cl_2$	$2H_2O$	$4HCl$	O_2
inicial:	30	30	0	0
reaccion:	-2x	-2x	4x	x
equilibrio:	3-2x	3-2x	4x	x
resultado:	5	5	50	12,5

- I. Presión parcial = presión total * fracción molar.

$$P_{Cl_2} = 1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ mol} / 72,5 \text{ mol} = 0,069 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = 1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ mol} / 72,5 \text{ mol} = 0,069 \text{ atm}$$

$$P_{HCl} = 1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ mol} / 72,5 \text{ mol} = 0,69 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 1 \text{ atm} \cdot 12,5 \text{ mol} / 72,5 \text{ mol} = 0,17 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(0,17) \cdot (0,69)^4}{(0,069)^2 \cdot (0,069)^2} = 1700$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \rightarrow K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \rightarrow K_c = 1700 \cdot (0,082 \cdot 423)^{-1}$$

$$K_c = 1700 / (0,082 \cdot 423) = 49,0$$

- II. Bajas presiones, dado que al bajar la presión el sistema tenderá adonde haya más cantidad de moles de gas.

- (b) Al ser el NaOH monoprótico podemos decir en vez de 0,5M 0,5N.

$$eq = N \cdot V = 0,5 \text{ N} \cdot 0,0334 \text{ dm}^3 = 0,0167 \text{ eq}$$

Al ser el H_2SO_4 diprótico, entonces la cantidad de moles de ácido que se neutralizaron con la base sería la mitad de los equivalentes. $n = 0,0167 \text{ eq} \cdot 0,5 \text{ mol/eq} = 8,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Siendo el ácido 0,5 M y teniendo en principio $0,1 \text{ dm}^3$ sé que en un principio contaba con 0,05 moles de ácido.

Por lo que la diferencia será la que reaccionó con el metal. $0,05 \text{ mol} - 8,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,04165 \text{ mol}$

$M_r = 1 \text{ g} / 0,04165 \text{ mol} = 24 \text{ g/mol}$ Esta masa molar coincide con la del Magnesio.

- (c) Necesito llegar a una concentración de hidrógeno de 10^{-1} M

Tengo 1 litro de HCl pH=2, es decir que ya poseo 10^{-2} moles de H^+

$1 \text{ dm}^3 \text{ Sn} \rightarrow 100 \text{ g } H_2SO_4 \rightarrow 1 \text{ mol } H_2SO_4 \rightarrow 2 \text{ mol } H^+$.

$10^{-1}M = \frac{10^{-2}mol + 2x}{1dm^3 + x}$ (por cada litro de ácido que agregó, sumo 10^{-2} moles de H^+ y la solución se incrementa en un litro).

Despejando sale que $x = 47,37 \text{ cm}^3$.

3. Aquí con posible, se refiere a que la reacción sea espontánea

$$\Delta G = \Delta H - t * \Delta S$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}} = 3 * -393,5 + 4 * 0 - 3 * 0 - 2 * -822,16 = 463,82 \text{ KJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{productos}} - \Delta S_{\text{reactivos}} = 3 * -394,4 + 4 * 0 - 3 * 0 - 2 * -740,98 = 298,76 \text{ J} \cong 0,3 \text{ KJ}$$

$$\Delta G < 0 \leftrightarrow t > 463,82/0,3 \rightarrow t > 1546,1 \text{ K}$$

4. (a) I. Verdadero, los catalizadores positivos disminuyen la energía de activación.
II. Falso, una reacción catalizada (positivamente) ocurre con mayor velocidad.
III. Falso, el catalizador afecta la cinética de una reacción. La espontaneidad depende de los factores termodinámicos.
- (b) Dado que quien delimita la velocidad de la reacción es la etapa elemental lenta, en este caso podemos afirmar que $v = k [NO]^2 [H_2]$. Por lo que:
- I. Falso.
II. Falso.
III. Verdadero.
5. (a) I. Sólido, por ser iónico.
II. Si, en solución o fundido.
III. Si es soluble en agua por ser iónico. No en el tetracloruro de carbono por ser el mismo apolar.
- (b) I. La presión de vapor es la presión que ejerce la fase vapor sobre la fase líquida a una determinada temperatura en equilibrio dinámico.
La temperatura de ebullición es la temperatura a la cuál la presión de vapor es igual a la presión externa. Dependen de las fuerzas de atracción intermoleculares.
II. Verdadero, un alto punto de ebullición implican elevadas fuerzas de atracción intermoleculares, por lo cuál será más difícil romper dichas fuerzas para llevar una molécula a la fase vapor; por ende la presión será menor.
- (c) Los gases se van a desviar más acorde a las fuerzas intermoleculares sean mayores, por eso el orden quedaría: hidrógeno (molécula muy chica), oxígeno (polar con posibilidad de puente de hidrógeno), amoníaco (polar con posibilidad de puente de hidrógeno).
- (d) Es extrínseco de tipo n, dado que el fósforo aumenta la cantidad de electrones libres.