

CM1A1-3
Clase Auxiliar Jueves 4 de Octubre 2007

Profesor: Jorge Manzur S.
Profesor Auxiliar: Julio Díaz M.

PAUTA

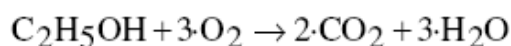
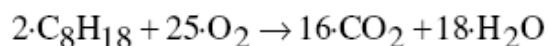
P1. (Control 3 Q121A, Primavera 2004) Tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (supuestamente octano puro C_8H_{18}) se usan como combustibles. Si el precio de la gasolina es de \$500 por litro, determine el precio del litro de etanol, de forma que se proporcione igual cantidad de calor.

Datos:

	$\Delta H_{\text{formación}}$ [kJ/mol]	Densidad [gr/cc]
C_8H_{18} (líquido)	-249.9	0.7025
C_2H_5OH (líquido)	-277.0	0.7894
CO_2 (gas)	-395.5	-
H_2O (gas)	-241.8	-

PA(H)=1, PA(O)=16, PA(C)=12.

Solución: Primero veamos las reacciones... recordemos que siempre que quemamos algo necesitamos Oxígeno y formamos anhídrido carbónico y vapor de agua (humo). Por lo tanto las reacciones serán...



Lo siguiente será calcular las entalpías de reacción (compuestos puros igual a cero)

$$\Delta H_{\text{rxn(gasolina)}} = (18 \cdot (-241.8) + 16 \cdot (-395.5)) - (25 \cdot 0 + 2 \cdot (-249.9)) = -10180.6 [\text{kJ}]$$

$$\Delta H_{\text{rxn(etanol)}} = (3 \cdot (-241.8) + 2 \cdot (-395.5)) - (3 \cdot 0 + (-249.9)) = -1266.5 [\text{kJ}]$$

Se forman -10180.6 [kJ] por 2 moles de gasolina y -1266.5 [kJ] por 1 mol de etanol.

$$PM(\text{gasolina}) = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 1 = 114 [\text{gr/mol}]$$

$$PM(\text{etanol}) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 46 [\text{gr/mol}]$$

$$2 \text{ moles de gasolina equivalen a } 2 \text{ mol} \cdot \frac{144 [\text{gr} / \text{mol}]}{0.7025 [\text{gr} / \text{cc}]} = 324.56 [\text{cc}] = 324.56 [\text{ml}]$$

Asimismo 1 mol de etanol equivale a 58.27 [ml].

Luego vemos que si por 324.56 [ml] de gasolina damos -10180.6 [kJ], entonces por un litro de gasolina (1000 [ml]) damos -31367.39 [kJ]. Ahora si por 58.27 [ml] de etanol damos -1266.5 [kJ] entonces por un litro de etanol damos 2173.03 [kJ]

El precio del etanol será:

$$500 \left[\frac{\$}{\text{litro}(\text{gas})} \right] \cdot \frac{2173.03 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{litro}(\text{etanol})} \right]}{31367.39 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{litro}(\text{gas})} \right]} = 346.43 \left[\frac{\$}{\text{litro}(\text{etanol})} \right]$$

Algo que sea de menor pureza o que genere menos energía será más barato.

P2. (Control 3 QI21A, Otoño 2004) La reacción $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ se efectúa dentro de un reactor químico a presión constante, con paredes internas de hierro revestidas con teflón. Verifique si el teflón es un revestimiento adecuado para resistir los efectos de la reacción (si se funde o no) de una carga de 2500 gr de KClO_3 a 25° C. Suponga que la reacción es muy rápida y es un sistema aislado.

Datos:

El teflón funde a 327°C

Masa Hierro = 2200 gr

Masa teflón = 90gr.

C(hierro)= 0.45 [J/(g·K)]

C(teflón)=1.17 [J/(g·K)]

	Entalpía de formación [kJ/mol]	Calor específico [J/(mol·K)]
KClO₃	-397.73	413.7
KClO₄	-432.75	112.38
KCl	-436.75	51.30

PA(O)=16, PA(Cl)=35.45, PA(K)=39.10

Solución:

1. Estequiometría

Primero calculamos los pesos moleculares

$$PM(KClO_3) = 39.1 + 35.45 + 3 \cdot 16 = 122.55 \text{ [gr/mol]}$$

Como las unidades de todas las cosas están en moles... entonces trabajamos con moles.

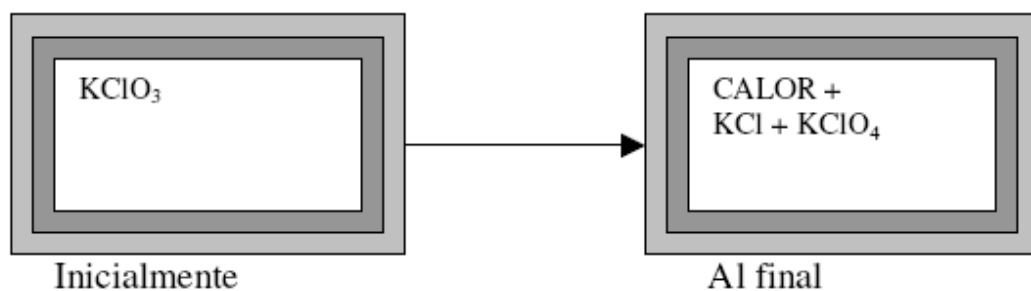
Según el enunciado, tenemos una carga inicial de 2500 gr. Por lo tanto tendremos 20.4 moles en la carga inicial...

Ahora. Por 4 moles de $KClO_3$ se forman 3 moles de $KClO_4$. Haciendo la proporción, se obtiene que por 20.4 moles de $KClO_3$ se forman 15.3 moles de $KClO_4$, análogamente (por 4 moles de $KClO_3$ se forma 1 de KCl) se forman 5.1 moles de KCl .

2. Calculamos la entalpía de reacción... esto es...

$$\Delta H_{rxn} = (-436.75 + 3 \cdot (-432.75)) - (4 \cdot (-397.73)) = -144.08 \text{ [kJ]}$$

3. Ahora... que reaccione todo rápido significa que se consume todo... y que sea un sistema aislado, es que nada se escapa al medio ambiente por lo que lo único que tenemos dentro del reactor son los productos de la reacción... Mejor lo vemos con un dibujo.



4. Se tienen que -144.08 [kJ] se liberan por 4 moles de $KClO_4$, entonces por 20.4 moles se liberarán -734.81 [kJ].

5. Haciendo un balance de calor... éste se reparte a los productos que quedan dentro del reactor y a las paredes del mismo (Fierro + Teflón) o sea $Q = C_{\text{reactor}} \cdot \Delta T + \sum n \cdot c_p \cdot \Delta T$. ¿Porqué pongo el calor tiene signo positivo?. Es porque por convención las energías son negativas cuando se liberan (exotérmico) y son positivas cuando entran a un sistema (endotérmico).

Tenemos entonces...

$$734.81[\text{kJ}] = (\{2200 \cdot 0.45 + 90 \cdot 1.17\} + \{15.3 \cdot 112.38 + 5.1 \cdot 51.3\}) \Delta T$$

$$734810[\text{J}] = (1095.3 + 1981.04) \Delta T$$

$$\Delta T = 238.9^\circ \text{K}$$

$$T_i = 25^\circ \text{C} = (25 + 273)^\circ \text{K} = 298^\circ \text{K}$$

$$\text{y } \Delta T = T_f - T_i = T_f - 298^\circ \text{K}$$

$$T_f = 238.9^\circ \text{K} + 298^\circ \text{K} = 536.9^\circ \text{K} = 263.9^\circ \text{C} \dots \text{ es decir no se funde!}$$

P3. Se queman 5 gramos de propano C_3H_8 (g) para dar CO_2 (g) y H_2O (g). El calor generado por esta reacción, que se realiza a presión constante y a temperatura de 25°C , se emplea para calentar 1000 grs de agua líquida inicialmente a 20°C . Si el 20% de este calor se pierde por transferencia al medio ambiente, ¿Cuál será el estado y la temperatura final del agua?

Datos a 25°C y 1 atm:

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -68.31 [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -57.79 [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -94.05 [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H^0(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = -24.84 [\text{kcal/mol}]$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 18 [\text{cal}/^\circ \text{mol}]$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 7.22 [\text{cal}/^\circ \text{mol}]$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1 \text{ gr/cc}$$

Solución:

Primero planteamos la reacción: $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Luego, la equilibramos: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Ahora calculamos la entalpía de reacción:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = 3 * \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 * \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) - 5 * \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = 3 * (-94.05) + 4 * (-57.79) - (-24.84) - 5 * (0)$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = -488.47 [\text{kcal/mol}]$$

El resultado de la variación de entalpía es menor a cero, esto significa que la reacción es exotérmica, libera calor. Por otro lado, el resultado está expresado en kcal por unidad de mol de PROPANO, entonces debemos conocer cuanto moles de propano ingresaron al sistema para conocer el calor total de la combustión.

$$n(\text{moles}) = \frac{m(\text{masa})}{PM(\text{peso molecular})} = \frac{5[\text{gr}]}{44\left[\frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right]} = 0.1136[\text{moles}]$$

Si el peso atómico de C es 12 y del H es 1, entonces el PM de C₃H₈ es
 $PM = 3 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 44[\text{gr/mol}]$.

Entonces el calor producido al quemar 0.1136 moles de “combustible” es:

$$\Delta H_0 = -488.47[\text{kcal/mol}] \cdot 0.1136[\text{moles}] = -55.5[\text{kcal}]$$

de este calor, solo va a ser ocupado un 80%, para calentar el agua líquida, es decir:

$$Q = 55.5[\text{kcal}] \cdot 0.8 = 44.400[\text{cal}]$$

dado que es un proceso a presión constante, entonces el calor está relacionado con ΔH (si es un proceso a volumen constante, el calor se relaciona con ΔE). Además, le cambio el signo porque ahora me cambio de sistema...es decir como ahora quiero calentar agua necesito que ingrese calor al sistema y por convención cuando $Q > 0$ el calor ingresa al sistema.....esto también se puede entender si hacemos un balance de energía:

$$\sum Q = 0$$

$$Q_{\text{rxn}} + Q_{\text{calentar}} = 0$$

$$-44.400 + Q_{\text{calentar}} = 0$$

$$\rightarrow Q_{\text{calentar}} = 44.400$$

como el “cp” del agua líquida está en unidades de cal/°mol, entonces necesitamos conocer los moles de agua.

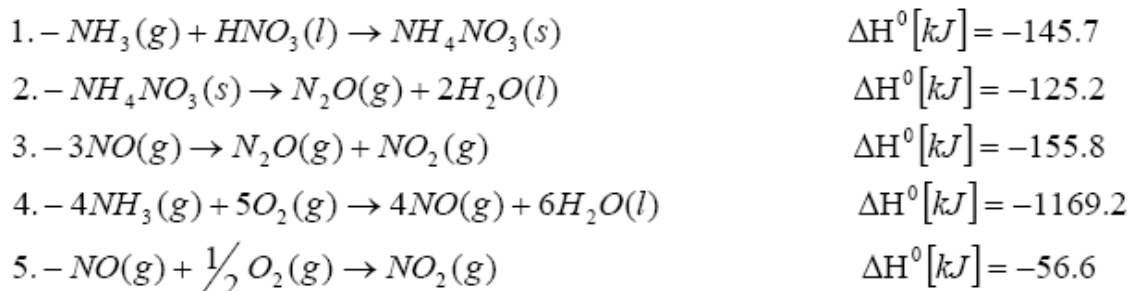
$$n_{\text{agua}} = \frac{m}{PM} = \frac{1000\text{gr}}{18\frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 55.55\text{moles}$$

otra vez, si el peso atómico del H es 1 y del O es 16....entonces el PM del agua es 18.

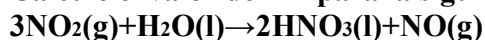
$$Q_{\text{calentar}} = 44.400 = n \cdot cp \cdot \Delta T = 55.55[\text{moles}] \cdot 18\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right] \cdot (T_f - (20 + 273))[\text{K}]$$

Despejo $T_f = 337.4 \text{ K} = 64.4^\circ\text{C}$sigue siendo agua líquida!

P4. Dadas las siguientes reacciones y sus respectivas entalpías de reacción a 298 K.



Calcule el valor de ΔH para la siguiente reacción:

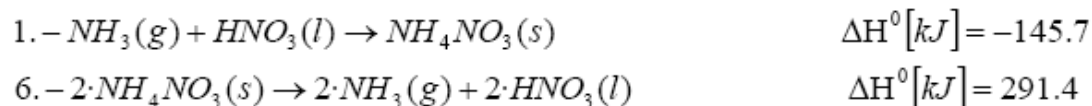


Solución:

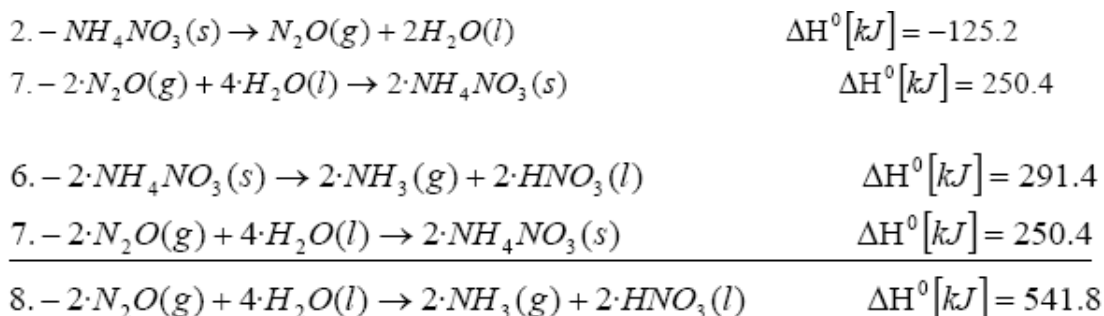
LEY de HESS: si una reacción química puede construirse como la suma de otras reacciones, entonces una variación de sus funciones de estado es igual a la suma de variaciones de cada reacción utilizada para construirla.

LEY de LAVOISIER-LAPLACE: si la entalpía de formación de una reacción $A \rightarrow B$ es “x”, entonces la entalpía de formación de una reacción $B \rightarrow A$ será “-x”.....y si es una reacción $2A \rightarrow 2B$ será “2x”.

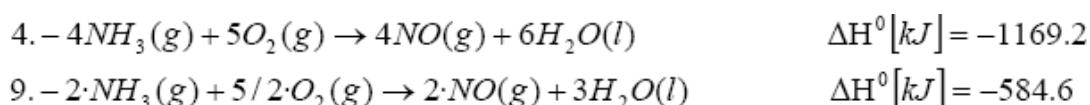
Si observamos la reacción global, vemos que tenemos como producto el compuesto $2 \cdot HNO_3(l)$este compuesto está en la reacción nro 1, pero está como reactante y con un factor estequiométrico igual a 1 (es decir tengo $1 \cdot HNO_3(l)$entonces, tomo la reacción nro 1, la doy vuelta y la multiplico por 2.



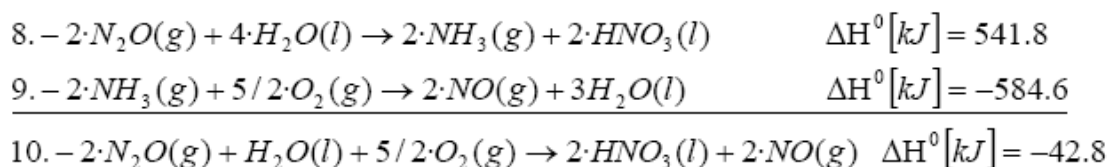
a la reacción anterior le tengo que quitar el compuesto $NH_4NO_3(s)$ porque este compuesto no está en la reacción global.....dado que este compuesto solo se encuentra como reactante en la reacción nro 2, entonces tomo la rxn nro 2, la multiplico por 2, la doy vuelta y se la sumo a la rxn nro 6.



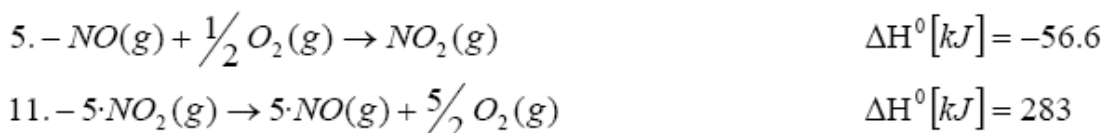
ahora eliminamos el NH₃(g) con la reacción nro 4, pero antes la divido por 2:



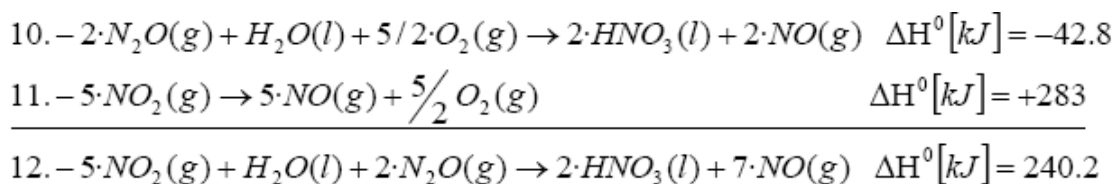
sumo las rxns 8 y 9:



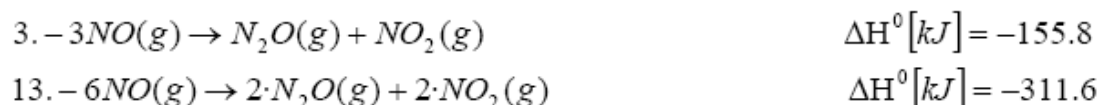
ahora necesito eliminar 5/2O₂(g), así que tomo la rxn nro 5, la multiplico por 5 y la doy vuelta.



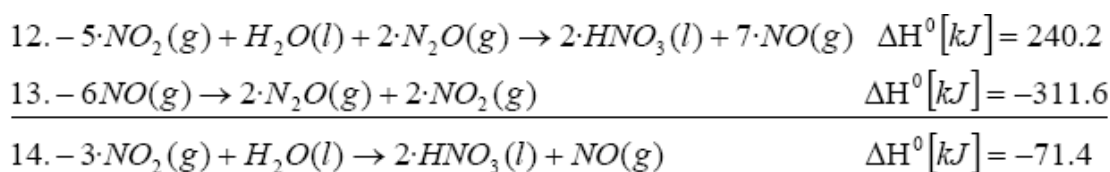
y sumo las rxns 10 y 11:



Finalmente, la única rxn que queda es la 3, con la cual debo eliminar 2·N₂O(g), así que la multiplico por 2:



y sumo las rxns 12 y 13:



P5. Describa el ciclo de Born-Haber para la Fluorita (CaF₂). Calcule la energía de red (lattice energy) si dispone de los siguientes datos (Energías en kcal/mol):

$$\Delta H_{\text{formación CaF}_2}: -1219.6$$

$$\Delta H_{\text{sublimación Ca}}: +179.3$$

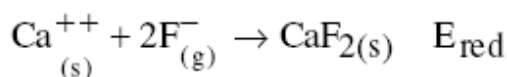
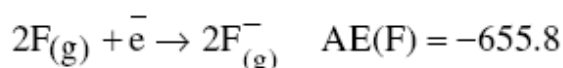
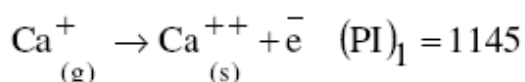
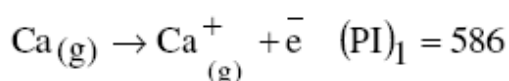
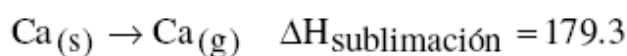
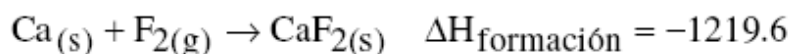
$$\Delta H_{\text{disociación F}_2}: +139$$

$$1^{\text{er}} (PI)_{Ca}: +586$$

$$2^{\text{do}} (PI)_{Ca}: +1145$$

$$(AE)_F: -327.9$$

Sumamos las reacciones



$$-1219.6 = 179.3 + 586 + 1145 + 139 - 655.8 + E_{\text{red}}$$

$$E_{\text{red}} = -2613.1$$