

Resolución de las guías de ejercicios de Fisicoquímica I para Química y Farmacia

Cátedra del profesor Martín Contreras S.
Ex-ayudante alumno: Ariel R. Guerrero

Cuando yo tomé Fisicoquímica I en el semestre otoño 2003 (malla antigua de Farmacia) y usaba, como tú, estas guías del profesor Martín Contreras para estudiar, casi siempre me quedaba la duda respecto de si estaba bien lo que había hecho. Fui ayudante entre 2004 y 2006; pero sigo poniendo a disposición tuya estas resoluciones, para que tengas un medio de contraste respecto de lo que has hecho con lo que hice yo, que debería estar bien... No puedo garantizarlo, y en este sentido, te aconsejo ser desconfiado: revisa bien las fórmulas y los procedimientos, si es posible con algún libro.

No tiene sentido que leas esta guía y te aprendas de memoria el procedimiento. Lo que tienes que hacer es tratar de resolver el ejercicio por ti mismo, y una vez que lo tengas resuelto, comparar los procedimientos. Y no darse vencido a la primera: cuando uno busca por su cuenta, normalmente aprende mucho más, y recuerda que lo que uno ha hecho, es lo que la memoria más retiene, mucho más que lo que uno ha leído, visto u oído.

En esta revisión de mis resoluciones he utilizado las ventajas del sistema $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X} 2_{\epsilon}$, algo que más estudiantes de nuestra facultad debieran conocer. Asimismo, he procurado poner un número adecuado de cifras significativas. En general, recomiendo tres; cuando mucho, cuatro. Esto es algo que el profe Martín me criticó de la versión anterior de mis resoluciones. El profe es bien pesado con esta historia de las cifras significativas, porque como él mismo me decía, los números más allá de ese límite son *sólo fruto del cálculo y no de una posible realidad*.

Por si no te has dado cuenta, hacer esta guía no es un trabajo breve. Harto tiempo hay invertido en ella. Si encuentras algún error, te ruego que me contactes (en mi página Web está mi correo electrónico) y me avises, pero no te pongas pesado. Recuerda que el respeto se consigue con respeto, y así mantenemos la amistad.

Ariel R. Guerrero
marzo de 2008

Guía N°1: Gases

1.1. ¿Qué masa de oxígeno se consume en la combustión total de 15,0 kg de butano gaseoso contenido en un cilindro de gas licuado? ¿Qué volumen de CO₂ se libera? Suponga 25°C y 1,00 atm de presión. Considere comportamiento gaseoso ideal.

R: 53,7 kg O₂ ; 25,2 m³ CO₂

La reacción con su ecuación balanceada es: $2 \text{C}_4\text{H}_{10} + 13 \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 8 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$

Masas molares: C₄H₁₀ = 58,122 g/mol; O₂ = 31,999 g/mol; CO₂ = 44,009 g/mol.

Si son 15 kg de butano, son:

$$\frac{15000 \text{ g}}{58,122 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 258,1 \text{ moles}$$

Por cada 2 moles de butano, se consumen 13 de O₂; 258,1 moles es como si fueran los 2 moles; se dividen por 2 y luego se multiplican por 13, y de esto se tiene que se consumen 1677 moles de oxígeno (esto es una vulgar regla de tres).

Multiplicando por el peso molecular, 1677 moles · 31,999 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ = 53678 g = 53,7 kg.

Por cada 2 moles de butano, se generan 8 de CO₂, o sea, por cada mol de butano van 4 de CO₂, y si son 258,1 moles de butano, entonces 258,1 · 4 = 1032 moles de CO₂. Entonces,

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1032 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 25257 \text{ L} = 25,3 \text{ m}^3$$

1.2. El denominado “gas de agua” tiene la siguiente composición porcentual en masa:

Gases	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	CH ₄
% p/p	6,43	67,82	10,71	14,02	1,02

- (a) ¿Cuál es cantidad de moles de cada componente?
- (b) ¿Cuál es la composición porcentual en moles de cada componente?
- (c) Determine la fracción molar de cada componente
- (d) Determine el porcentaje en volumen (utilizar ley de Amagat)
- (e) ¿Cuál es la masa molar promedio del gas de agua?
- (f) Calcule la densidad de la mezcla a 400°C y 1,5 atm. Suponga comportamiento ideal.

R: (f) 0,426 g/L

Masas molares: H₂ = 2,016 g/mol; CO = 28,010 g/mol; N₂ = 28,013 g/mol; CO₂ = 44,009 g/mol; CH₄ = 16,042 g/mol.

a) Cantidad de moles: Como está expresado como %p/p, por cada 100 g de gas de agua,

$$\begin{aligned} \text{para el H}_2 &: \frac{6,43 \text{ g}}{100 \text{ g de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2,016 \text{ g}} = \frac{3,19 \text{ mol}}{100 \text{ g de gas}} \\ \text{para el CO} &: \frac{67,82 \text{ g}}{100 \text{ g de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28,01 \text{ g}} = \frac{2,421 \text{ mol}}{100 \text{ g de gas}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para el N}_2 &: \frac{10,71 \text{ g}}{100 \text{ g de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28,013 \text{ g}} = \frac{0,382 \text{ mol}}{100 \text{ g de gas}} \\ \text{para el CO}_2 &: \frac{14,02 \text{ g}}{100 \text{ g de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44,009 \text{ g}} = \frac{0,318 \text{ mol}}{100 \text{ g de gas}} \\ \text{para el CH}_4 &: \frac{1,02 \text{ g}}{100 \text{ g de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{16,042 \text{ g}} = \frac{0,063 \text{ mol}}{100 \text{ g de gas}} \end{aligned}$$

b) Composición porcentual: La suma total de moles por 100 g de gas: $3,19+2,421+0,382+0,318+0,01 = 6,375$ moles totales por 100 g de gas. Dividiendo:

$$\begin{aligned} \text{para el H}_2 &: \frac{3,189}{6,375} \cdot 100 \approx 50,0 \% \\ \text{para el CO} &: \frac{2,421}{6,375} \cdot 100 \approx 38,0 \% \\ \text{para el N}_2 &: \frac{0,382}{6,375} \cdot 100 \approx 5,99 \% \\ \text{para el CO}_2 &: \frac{0,318}{6,375} \cdot 100 \approx 4,99 \% \\ \text{para el CH}_4 &: \frac{0,063}{6,375} \cdot 100 \approx 0,99 \% \end{aligned}$$

c) Fracción molar: Lo mismo que el caso anterior, pero sin multiplicar por cien. $\text{H}_2 = 0,5$; $\text{CO} = 0,38$; $\text{N}_2 = 0,06$; $\text{CO}_2 = 0,05$; $\text{CH}_4 = 0,01$.

d) Porcentaje en volumen: La ley de Amagat es análoga a la de Dalton de las presiones parciales, pero en vez de presiones, usa *volúmenes*. A una presión y una temperatura constantes, coincide con los porcentajes en moles.

e) Masa molar promedio: Corresponde a la suma de las masas molares de los componentes, cada una ponderada por su respectiva fracción molar. Así: $0,5 \cdot 2,016 \frac{\text{g H}_2}{\text{mol}} + 0,38 \cdot 28,01 \frac{\text{g CO}}{\text{mol}} + 0,06 \cdot 28,013 \frac{\text{g N}_2}{\text{mol}} + 0,05 \cdot 44,009 \frac{\text{g CO}_2}{\text{mol}} + 0,01 \cdot 16,042 \frac{\text{g CH}_4}{\text{mol}} \approx 15,69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

f) Densidad: Según la ecuación de estado de los gases ideales tenemos que $PV = nRT$, y de aquí

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

pero los moles (n) son la masa dividida por la masa molar \bar{M} (peso molecular):

$$n = \frac{m}{\bar{M}}$$

Reemplazando, se llega a:

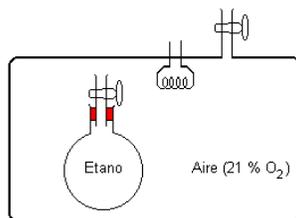
$$\frac{m}{\bar{M}V} = \frac{P}{RT}$$

pero como estamos considerando todos los componentes, para calcular la densidad usaremos la masa molar promedio calculada en e). Así, si la densidad está definida como el cociente entre masa y

volumen ($\rho = m/V$), reemplazando en la fórmula anterior nos queda:

$$\rho = \frac{P\overline{M}}{RT} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 15,69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 400 \text{ K}} = 0,426 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

1.3. El balón interno de la figura con un volumen de 5,0 L ($= V_1$) contiene etano a 293 K y 2,5 atm de presión. La cámara de 30,0 L ($= V_2$), en la cual está inserto el balón, contiene aire (21 % de oxígeno) a 2,0 atm y 293 K, ocupando el volumen de 25,0 L $= V_2 - V_1$. Después de abrir la llave de paso del etano y permitir la formación de la mezcla de los gases en el volumen de 30 L, se produce la combustión a través de una chispa eléctrica. A la temperatura de 293 K determinar la presión de: A) la mezcla antes de la combustión; B) la mezcla resultante después de la combustión. ¿Se quema todo el etano? Suponer que en el aire reacciona sólo el oxígeno, formando dióxido de carbono y agua (permanece líquida al final)



Dentro del balón interno, los moles de etano son:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2,5 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293\text{K}} = 0,520 \text{ moles}$$

y afuera, en la cámara, los moles de aire son:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 25 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293\text{K}} = 2,08 \text{ moles}$$

El recuento total de moles es de $0,520 + 2,08 = 2,60$ moles, aproximadamente, y después de abrir la llave de paso del balón de 5 litros, si se mantiene la temperatura a 293 K, la presión es:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2,60 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{30 \text{ L}} \approx 2,1 \text{ atm}$$

Encendida la chispa, la reacción con su ecuación balanceada es:



El reactivo limitante es el oxígeno, y por lo mismo, *no se quema todo el etano*, y sí reacciona todo el oxígeno. Los moles de O_2 pueden dividirse por 7 y multiplicarse: por 2 para saber cuántos moles de etano reaccionan, por 4 para saber cuántos moles de CO_2 se generan, y por 6 para saber los moles de agua. Así, si teníamos 2,08 moles de aire, tenemos $2,08 \cdot 0,21 = 0,437$ moles de oxígeno, y $2,08 - 0,437 = 1,643$ moles de aire distinto de oxígeno (principalmente nitrógeno) que supondremos que no reaccionará.

Entonces: $0,437 / 7 = 0,0624$ y se consumen $0,0624 \cdot 2 = 0,125$ moles de etano, y se generan $0,0624 \cdot 4 = 0,250$ moles de CO_2 y $0,0624 \cdot 6 = 0,374$ moles de agua.

El recuento total de moles es: $1,643$ (aire) + $(0,52 - 0,125)$ (etano) + $0,25$ (CO_2) = $2,288$ y así:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2,288 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{30 \text{ L}} \approx 1,8 \text{ atm}$$

El agua a 293 K y $1,8 \text{ atm}$ es líquida, y de un volumen pequeño comparada con la cámara, por eso no la consideramos en el cálculo final de la presión.

1.4. Se recoge una cierta cantidad de nitrógeno bajo agua ocupando 200 mL a 20°C y 745 torr. ¿Cuál es el volumen en condiciones normales del mismo gas anhidro? Suponga comportamiento ideal. La presión de vapor del agua a 20°C es de 17,54 torr.

R: 178 mL

Asumiendo un sistema binario (sólo nitrógeno y agua), si la presión total es de 745 torr, la presión parcial del nitrógeno es de $745 - 17,54 = 727,5$ torr = $0,96 \text{ atm}$ (ley de Dalton), y el número de moles es:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,96 \text{ atm} \cdot 0,2 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}} = 7,96 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

y en condiciones normales (0°C ; 1 atm):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{7,96 \times 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,178 \text{ L} = 178 \text{ mL}$$

1.5. En un tanque de capacidad de 50 L se mezclan 30 L de CO medidos a $3,0 \text{ atm}$ y 40 L de H_2 medidos a $5,0 \text{ atm}$. Se abre la válvula dejando escapar al exterior 30 L medidos a la presión de $1,0 \text{ atm}$. La temperatura se mantiene siempre a 25°C . Calcule la presión final en el tanque y su composición volumétrica. Suponga comportamiento ideal.

R: $5,2 \text{ atm}$; $31\% \text{ CO}$ y $69\% \text{ H}_2$ v/v

$$\text{Para el CO: } n = \frac{PV}{RT} = \frac{3 \text{ atm} \cdot 30 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} \approx 3,68 \text{ moles}$$

$$\text{Para el H}_2: n = \frac{PV}{RT} = \frac{5 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} \approx 8,18 \text{ moles}$$

Y la suma es $3,68 + 8,18 = 11,86$ moles. La composición en volumen es proporcional a la fracción molar (ley de Amagat), y así se tiene que los porcentajes son: $(3,68/11,86) \cdot 100 = 31\%$ para el CO y $(8,18/11,86) \cdot 100 = 69\%$ para el H_2 . **Es la misma composición del gas de salida.**

Los 30 L que se dejan escapar son:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 30 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} \approx 1,23 \text{ moles}$$

que corresponden a la mezcla de gases. Restando de los moles totales iniciales, se tiene que los moles finales son: $11,86 - 1,23 = 10,63$, y en términos de presión eso es:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{10,63 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{50 \text{ L}} \approx 5,20 \text{ atm}$$

1.6. Dos matraces de igual volumen, conectados por un tubo estrecho de volumen despreciable, contienen hidrógeno gaseoso, H_2 . Inicialmente ambos matraces están a $27^\circ C$ y contienen en conjunto $0,80$ mol de gas bajo la presión de $0,60$ atm. Simultáneamente uno de los matraces se sumerge en un baño con hielo a $0^\circ C$ y el otro en un baño de aceite a $127^\circ C$. Calcule la cantidad de moles de H_2 en cada matraz y la presión final en el sistema. Suponga comportamiento ideal.

R: $n_a = 0,48$ mol, $n_b = 0,32$ mol y $P = 0,65$ atm

El volumen total es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,80 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300,15 \text{ K}}{0,6 \text{ atm}} = 32,8 \text{ L}$$

Pero son dos matraces. El volumen en cada matraz es la mitad del volumen total ($16,4$ L), y es esta cantidad la que usamos para obtener la presión en cada matraz. La presión es igual en los matraces porque hay un tubo que los conecta. Sabemos que: $n_1 + n_2 = 0,80$ mol, y que $n = PV/RT$. Reemplazando esta última expresión en la anterior, nos queda:

$$\frac{PV}{RT_1} + \frac{PV}{RT_2} = 0,80 \text{ mol}$$

Pero la presión es constante, los volúmenes son iguales y R es constante; factorizando queda:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) &= 0,80 \text{ mol} \\ P &= \frac{0,80 \text{ mol} \cdot R}{V \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)} \end{aligned}$$

y ahora reemplazamos con los nuevos valores de temperatura, para calcular P al final del proceso:

$$P = \frac{0,80 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{16,24 \text{ L} \left(\frac{1}{273,15 \text{ K}} + \frac{1}{400,15 \text{ K}} \right)} \approx 0,65 \text{ atm}$$

Los moles, pues, son: $n_1 = \frac{PV}{RT} = \frac{0,65 \text{ atm} \cdot 16,4 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}} \approx 0,48$ moles

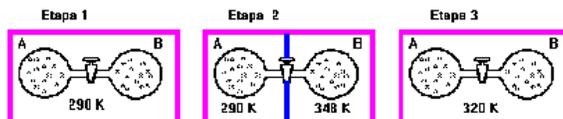
y $n_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{0,65 \text{ atm} \cdot 16,4 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 400,15 \text{ K}} \approx 0,32$ moles

1.7. El sistema de la figura contiene nitrógeno gaseoso. Cada balón tiene una capacidad de $1,00$ L y permanecen unidos por una llave de paso. Se realizan las siguientes 3 etapas consecutivas:

Etap 1: Con la llave abierta el gas se encuentra a 290 K bajo la presión de 1 atm.

Etap 2: Con la llave de paso abierta se mantiene la temperatura del balón A en un termostato a 290 K y el balón B en un termostato a 348 K. Luego de esperar un tiempo razonable, que permita el equilibrio térmico en cada termostato, se cierra la llave de paso. En esta etapa ¿cuál es la presión y la cantidad de moles en cada balón?

Etap 3: Con la llave de paso cerrada, todo el sistema se coloca en un termostato a 320 K. Bajo estas nuevas condiciones, ¿cuál es la presión y la cantidad de moles en cada balón? Suponer comportamiento ideal.



El volumen total son dos litros, considerando ambos balones. En la etapa 1, a 1 atm y 290 K, la cantidad de moles totales es:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 290 \text{ K}} \approx 0,084 \text{ moles}$$

Para calcular la presión en la etapa 2, análogo al ejercicio anterior:

$$\begin{aligned} n_A + n_B &= 0,084 \text{ mol} \\ \frac{PV}{R} \left(\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \right) &= 0,084 \text{ mol} \\ P &= \frac{0,084 \text{ mol} \cdot R}{V \left(\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \right)} \\ &= \frac{0,084 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{2 \text{ L} \left(\frac{1}{290 \text{ K}} + \frac{1}{348 \text{ K}} \right)} \\ &= 1,09 \text{ atm} \end{aligned}$$

Y los moles en cada balón son:

$$\begin{aligned} n_A &= \frac{PV}{RT_A} = \frac{1,09 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 290 \text{ K}} \approx 0,046 \text{ moles} \\ n_B &= \frac{PV}{RT_B} = \frac{1,09 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 348 \text{ K}} \approx 0,038 \text{ moles} \end{aligned}$$

En la etapa 3, como se cerró la llave antes, la cantidad de moles en cada balón sigue siendo la misma que en la etapa 2; varían las presiones:

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{nRT}{V} = \frac{0,046 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 320 \text{ K}}{1 \text{ L}} \approx 1,2 \text{ atm} \\ P_B &= \frac{nRT}{V} = \frac{0,038 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 320 \text{ K}}{1 \text{ L}} \approx 1,0 \text{ atm} \end{aligned}$$

1.8. Un balón de acero de 5,00 L contiene 2,08 moles de nitrógeno (N_2) a 293 K. Un segundo balón de 20,0 L contiene oxígeno (O_2) a 303 K sometido a una presión de 15,0 atm. El contenido de ambos balones es transferido totalmente a un recipiente de 50,0 L y es mantenido a una temperatura de 25,0°C.

(a) Determine la presión total y las presiones parciales en la mezcla.

Al recipiente de 50,0 L, con nitrógeno y oxígeno, se le adicionan 57,1 g de isoctano

(C₈H₁₈, PM = 114,2 g/mol). Luego, el hidrocarburo es quemado totalmente hasta dióxido de carbono y agua. Finalmente, el sistema es enfriado hasta 25,0°C.

(b) ¿Cuál es la presión total y las presiones parciales de cada componente? Suponer que el agua condensa completamente y los gases tienen un comportamiento ideal.

R: (a) 7,00 atm, P_{N₂} = 1,03 atm, P_{O₂} = 5,97 atm; (b) 5,79 atm, P_{N₂} = 1,02 atm, P_{O₂} = 2,81 atm, P_{CO₂} = 1,96 atm

a) Sabemos que el balón que contiene nitrógeno tiene 2,08 moles del gas, y el de oxígeno contiene:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{15 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303 \text{ K}} \approx 12,07 \text{ moles}$$

Sumando: 12,07 + 2,08 = 14,15 moles. La presión total es:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{14,15 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{50,0 \text{ L}} = 6,92 \text{ atm}$$

y las presiones parciales son:

$$P_{\text{N}_2} = \frac{2,08}{14,15} \cdot 6,92 = 1,02 \text{ atm} \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{12,07}{14,15} \cdot 6,92 = 5,90 \text{ atm}$$

b) La reacción es: $2 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{ O}_2 \xrightarrow{\Delta} 16 \text{ CO}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O}$

El número de moles de isoctano es: $n = \frac{57,1 \text{ g}}{114,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,5 \text{ mol}$ y estequiométricamente, para 0,5 mol se consumen 6,25 moles de oxígeno, y se producen 4 moles de CO₂. El agua se condensa toda y no la consideramos entre los gases. Entonces, la presión total después de la reacción es: $P = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2}$ y si se consumen 6,25 moles de O₂, 12,07 – 6,25 = 5,82 moles finales de oxígeno; nos queda:

$$P = \frac{RT}{V} (n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2}) = \frac{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{50 \text{ L}} (2,08 + 5,82 + 4) \approx 5,82 \text{ atm}$$

Y las presiones parciales:

$$P_{\text{N}_2} = \frac{2,08}{11,90} \cdot 5,82 = 1,02 \text{ atm} \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{5,82}{11,90} \cdot 5,82 = 2,85 \text{ atm} \quad ; \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{4}{11,90} \cdot 5,82 = 1,96 \text{ atm}$$

1.9. Calcular la masa de vapor de agua presente en el aire en una sala de clases de dimensiones 8 m × 16 m × 3,5 m a 25°C, cuando la humedad relativa es 60%. La presión de vapor del agua a 25°C es 23,76 torr.

R: 6,2 kg

Suponiendo que el aire contiene *toda* el agua que puede contener, es decir, en el punto de saturación, cuando la humedad relativa es el 100% (la *humedad relativa* es la razón entre la masa de vapor de agua en el aire y la masa de ídem en el punto de saturación), en tal caso, aplicando la ecuación de los gases ideales a los datos entregados: 23,76 torr son: 23,76/760 = 0,0313 atm; 8 m × 16 m × 3,5 m = 448 m³ = 448000 L y la cantidad de moles de vapor de agua es:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,0313 \text{ atm} \cdot 448000 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} = 572 \text{ moles}$$

Pero esto era en el 100 % de humedad relativa. La humedad relativa real es del 60%; o sea, la masa de vapor de agua es el sesenta por ciento de eso: $572 \cdot 0,6 = 343,2$ moles, que traducidos a masa son:

$$343,2 \text{ g} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6178 \text{ g} \approx 6,2 \text{ kg}$$

1.10. Los valores de temperatura y presión críticas para el monóxido y dióxido de carbono son respectivamente 134 K, 35 atm y 304,2 K, 73 atm. (a) Compare las magnitudes de sus constantes de van der Waals a y b , y los volúmenes críticos respectivos. (b) ¿Cuál de estos gases se comportaría más idealmente en condiciones estándar?

$$\text{Para el CO: } a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} = \frac{27 (0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 134 \text{ K})^2}{64 \cdot 35 \text{ atm}} = 1,46 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 134 \text{ K}}{8 \cdot 35 \text{ atm}} = 0,0393 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \text{ y } \bar{V}_c = 3b = 0,118 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\text{Para el CO}_2: a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} = \frac{27 (0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 304,2 \text{ K})^2}{64 \cdot 73 \text{ atm}} = 3,60 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 304,2 \text{ K}}{8 \cdot 73 \text{ atm}} = 0,0427 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \text{ y } \bar{V}_c = 3b = 0,128 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

El que se comporta más idealmente tiene los valores de a y b más pequeños; el CO es el más ideal.

1.11. El factor de compresibilidad para el N_2 a -50°C y 800 atm es 1,95; a 100°C y 200 atm es 1,10. Una cierta masa de nitrógeno ocupó un volumen de 1,0 L a -50°C y 800 atm. Calcular el volumen ocupado por la misma cantidad de nitrógeno a 100°C y 200 atm.

R: 3,77 L

$$\text{Por definición, } Z = \frac{\bar{V}_{\text{real}}}{\bar{V}_{\text{ideal}}} = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Aplicando esta fórmula a los primeros datos de la masa de nitrógeno:

$$n = \frac{PV}{ZRT} = \frac{800 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{1,95 \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 223,15 \text{ K}} = 22,4 \text{ moles}$$

y estos moles, en las segundas condiciones, ocupan un volumen de:

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{1,10 \cdot 22,4 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 373,15 \text{ K}}{200 \text{ atm}} = 3,77 \text{ L}$$

1.12. Para realizar la hidrogenación de benceno se requiere que el autoclave de 5,0 L esté a 327°C con una presión parcial de benceno de 40,0 atm. ¿Qué masa de benceno debe introducirse en el autoclave? (1) Suponga comportamiento ideal (2) Considere que el benceno gaseoso se comporta como gas de van der Waals. ($a = 18,0 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}$, $b = 0,1154 \text{ L/mol}$)

R: (1) 312 g (2) 430 g

Masa molar del benceno: 78,112 g/mol.

Como gas ideal, $n = \frac{PV}{RT} = \frac{40 \text{ atm} \cdot 5,0 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 600 \text{ K}} = 4,06 \text{ moles}$

o sea, $4,06 \text{ g} \cdot 78,112 \text{ g/mol} = 317,2 \text{ g}$.

Como gas de van der Waals, hay que sacar los moles de la fórmula general:

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

Tú transfórmala hasta llegar a: $\frac{ab}{V^2}n^3 - \frac{a}{V}n^2 - (RT + Pb)n - PV = 0$

Reemplazando en esta última fórmula las constantes $a = 18$; $b = 0,1154$; $V_c = 5$; $T_c = 600,15$; $R = 0,08206$; $P = 40$, se obtienen tres raíces (con calculadora científica, *obvio*), de las cuales sólo nos sirve una: 5,45 moles, que son poco más de 425 g.

1.13. Calcule la presión ejercida por un mol de eteno bajo las siguientes condiciones: (a) a 273,15 K en 22,414 L, (b) a 1000 K en 0,100 L. Para cada caso considere comportamiento ideal y de gas de van der Waals. Observe en qué casos se produce mayor discrepancia. $a = 4,471 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}$ $b = 0,05714 \text{ L/mol}$.

R: (a) 1,00 atm; 0,995 atm) (b) 821 atm; 1468 atm

Masa molar: 28,053 g/mol. Como gas ideal, caso a) 1,00 atm. (*Ningún cálculo que hacer; esa es la definición de las condiciones normales de P y T*)

caso b), $P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}}{0,100 \text{ L}} \approx 821 \text{ atm}$

Como gas de van der Waals, hay que despejar P de la ecuación general. Caso a):

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{22,414 \text{ L} - 1 \text{ mol} \cdot 0,05714 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{1 \text{ mol}^2 \cdot 4,471 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}}{22,414^2 \text{ L}^2} = 0,994 \text{ atm}$$

y en el caso b),

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}}{0,1 \text{ L} - 1 \text{ mol} \cdot 0,05714 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{1 \text{ mol}^2 \cdot 4,471 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}}{0,1^2 \text{ L}^2} = 1468 \text{ atm}$$

Es evidente que la ecuación de van der Waals proporciona resultados más exactos a altas presiones, aunque a presiones demasiado grandes, ni la ecuación del virial es representativa.

1.14. En un proceso industrial el nitrógeno debe ser calentado hasta 500 K, a volumen constante. Si entra en el sistema a 300 K y 100 atm, ¿qué presión ejerce a la temperatura final? Considere comportamiento de gas ideal y de van der Waals. $a = 1,390 \frac{\text{L}^2\cdot\text{atm}}{\text{mol}^2}$, $b = 0,03913 \text{ L/mol}$.

R: 167 atm; 183,5 atm.

Como no se especifica la cantidad de gas, trabajamos directamente con el volumen molar.

Así, como gas ideal, $\bar{V} = \frac{RT}{P} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K}}{100 \text{ atm}} = 0,246 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

y a la temperatura final, $P = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 500 \text{ K}}{0,246 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \approx 167 \text{ atm}$

Como gas de van der Waals, de despejar la ecuación general, resulta (haz tú el despeje): $P\bar{V}^3 - (Pb + RT)\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab = 0$, y al resolver la ecuación cúbica, el volumen molar es de 0,236 L/mol. Otra opción es usar el método iterativo; se llega al mismo resultado. Reemplazando en la fórmula general, con las condiciones finales, obtengo 183,3 atm.

1.15. Demuestre que para un gas de van der Waals el coeficiente de expansión térmica es:

$$\alpha = \frac{R}{P\bar{V} - \frac{a}{\bar{V}} - \frac{2ab}{\bar{V}^2}}$$

El coeficiente de expansión térmica α está definido como: $\alpha = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P$

Para un gas de van der Waals, la ecuación de estado es: $\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$

y de ella,

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT$$

$$T = \frac{1}{R} \left(P\bar{V} - Pb + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} \right)$$

Como sabemos, la presión, la temperatura y el volumen son variables; una de estas variables la podemos considerar como función de las otras dos, es decir, $V = V(T, P)$. Así, al derivar la temperatura respecto del volumen, considerando la presión constante, se obtiene la derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}} \right)_P = \frac{1}{R} \left(P - \frac{a}{\bar{V}^2} - \frac{2ab}{\bar{V}^3} \right)$$

Elevando a -1 esta última expresión, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{\bar{V}^2} - \frac{2ab}{\bar{V}^3}}$$

y reemplazando esta última derivada parcial en la definición de α :

$$\alpha = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \frac{R}{\left(P - \frac{a}{\bar{V}^2} - \frac{2ab}{\bar{V}^3} \right)} = \frac{R}{P\bar{V} - \frac{a}{\bar{V}} - \frac{2ab}{\bar{V}^2}}$$

“Colorín colorado, queda esto demostrado”. He presentado la forma más foma de hacer esta demostración. Sin embargo, hay veces en que no se puede llegar y hacer este despeje, luego es conveniente aprender a hacer este ejercicio determinando directamente la derivada parcial pedida, utilizando derivación implícita.