

QI32A - 1: FISICOQUIMICA I  
CONTROL 2 PRIMAVERA 2008

Nombre:.....

Prof.: Gerardo Díaz R.

1.-/3.-

Sea un sistema constituido por 1 kg de hielo a  $0^\circ\text{C}$  que se funde reversiblemente transformándose en agua líquida a esa misma temperatura. El calor latente de fusión del hielo es de  $80\text{ cal/g}$ . Usted conoce, a partir de su propia experiencia, que la fusión es irreversible. Al colocar un cubo de hielo en un vaso de agua a temperatura ambiente el hielo se fundirá. Explique en palabras, sin el empleo de fórmula algebraica alguna, cómo se puede llevar a cabo esta experiencia de fusión reversible. Sea explícito en su argumentación. (4.0 puntos). Determine, a partir de la definición diferencial de entropía, el cambio de entropía del sistema señalado. Explícite cada supuesto que emplee en sus cálculos. (2.0 puntos). Expresar el resultado en Joule/K. Nota:  $1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$ ;  $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$ .

a) *Cómo se hace la experiencia:*

*Se trata de un cambio de entropía asociado con un cambio del estado de agregación de un sistema a la temperatura de equilibrio. Para fundir el hielo reversiblemente éste debe sumergirse, o ponerse en contacto, en una reserva de temperatura, o depósito de calor, a la temperatura de equilibrio. Si la temperatura del depósito excede infinitesimalmente de  $0^\circ\text{C}$  el hielo comenzará a fundirse. Si luego la temperatura se reduce infinitesimalmente por debajo de  $0^\circ\text{C}$ , el agua líquida comenzará a congelarse. Tanto el sistema como la reserva de calor recuperan sus condiciones iniciales en este pequeño ciclo y la transformación es reversible. La cantidad de calor requerido es  $Q_{rev}$*

4 ptos

5) Determinación del cambio de entropía:

Definición diferencial de entropía:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Variación de entropía:

$$\Delta S = S_{agua} - S_{hielo} = \int_0^Q \frac{dQ_{rev}}{T}$$

0.5 ptos.

De acuerdo con la argumentación dada en a)

$$Q_{rev} = Q$$

El proceso ocurre a presión constante y a temperatura constante

$$p = cte \Rightarrow Q = Q_p$$

$$T = cte$$

El calor involucrado se mide por la variación de entalpía

$$Q = Q_p = \Delta H$$

Luego:

$$\Delta S = S_{agua} - S_{hielo} = \frac{1}{T} \int_0^Q dQ = \frac{Q}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = 10^3 \text{ g} \times 80 \text{ cal/g} = 8 \times 10^4 \text{ cal}$$

0.5 ptos

$$\Delta S = \frac{8 \times 10^4 \times 4.184}{273} \text{ J/K}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$\Delta S = 1226 \text{ J/K}$$

+ 1 pto. base

**Q132A - 1: FISICOQUIMICA I  
CONTROL 2 PRIMAVERA 2008**

Nombre:.....

Prof.: Gerardo Diaz R.

3.-/3.-

Cuando se realiza un proceso de combustión completa en forma adiabática, la temperatura de los productos en tales procesos se denomina temperatura adiabática de llama. Esta temperatura es la máxima que se puede alcanzar para los reactantes, ya que cualquier transferencia de calor de los reactantes o una combustión incompleta tenderían a disminuir la temperatura de los productos.

Calcular la temperatura adiabática de llama del dióxido de carbono luego de la reacción entre el monóxido de carbono y el oxígeno gaseosos. Para determinar lo anterior, suponga que se alimenta combustible gaseoso a un quemador a 298 K el cual se quema con la cantidad estequiométrica de aire en estado seco, también inicialmente a 298 K. Asumir que la composición del aire es 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno. La reacción ocurre a presión atmosférica. La composición, en volumen, del combustible gaseoso es: 20% de monóxido de carbono, 30% de dióxido de carbono y 50% de nitrógeno. El nitrógeno y el dióxido de carbono no reaccionan. Asumir como constantes las capacidades caloríficas a presión constante del nitrógeno, 34.3 J/(mol K) y del dióxido de carbono 57.3 J/(mol K). Entalpías de formación estándar a 298 K: monóxido de carbono: -110.5 kJ/mol; dióxido de carbono: -393.5 kJ/mol. Expresar la temperatura de llama adiabática en grados Kelvin.

0.5 pto.  $\left\{ \sum n_{\text{entran}} \bar{H}^{\circ}_{\text{entran}} = \sum n_{\text{salen}} \bar{H}^{\circ}_{\text{salen}} \right.$   $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  *reacción de combustión*

La entalpía de los productos que salen del quemador es igual a la suma de las entalpías de los reactantes

Hay que determinar los moles que entran y los moles que salen del quemador para los diversos gases, tanto del combustible y del aire así como de los productos de combustión. Sea base de cálculo 1 mol de combustible gaseoso alimentado en el quemador

Moles que ingresan al quemador:

- 1.0 pto.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} : 0.20 \text{ mol, proviene del combustible.} \\ \text{CO}_2 : 0.30 \text{ mol, proviene del combustible.} \\ \text{O}_2 : \text{proviene del aire, sólo se emplea la cantidad estequiométrica de la reacción de combustión: } 0.50 \text{ mol de O}_2 \text{ por mol de CO, es decir, } 0.50 \times 0.20 = 0.10 \text{ mol.} \\ \text{N}_2 : \text{a) cantidad presente en el aire y que va con el O}_2, \text{ es decir, } (79/21) \times 0.10 = 0.38 \text{ mol; b) lo que viene en el combustible } 0.50 \text{ mol; total: } 0.88 \text{ mol} \end{array} \right.$

10 pto } Moles que salen del quemador  
 $\text{CO}_2$  : a) la parte proveniente en el combustible y que no reaccionó  
 0.30 mol; b) producto de la reacción estequiométrica : 0.20 mol;  
 total : 0.50 mol  
 $\text{N}_2$  : no reacciona, luego 0.88 mol

De la igualdad de las entalpías:

0.5 pto } 
$$\sum n_{\text{salen}} \bar{H}_{\text{salen}}^{\circ} = 0.5 \bar{H}_T^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 0.88 \bar{H}_T^{\circ}(\text{N}_2, \text{g})$$
  

$$\sum n_{\text{entran}} \bar{H}_{\text{entran}}^{\circ} = 0.2 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}, \text{g}) + 0.3 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 0.1 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) + 0.88 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g})$$

2.0 pto } 
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \\ \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 0 \end{array} \right. \quad \text{valores de referencia}$$
  

$$\bar{H}_T^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = \int_{298}^T C_{p, \text{N}_2} dT \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{p, \text{N}_2} = 34.3 \text{ J/molK} \\ C_{p, \text{CO}_2} = 57.3 \text{ J/molK} \end{array} \right. \quad \uparrow \text{ datos}$$
  

$$\left. \begin{array}{l} \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}, \text{g}) = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}, \text{g}) = -110.5 \text{ kJ} \\ \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \end{array} \right\} \leftarrow \text{ datos}$$
  

$$\bar{H}_T^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + \int_{298}^T C_{p, \text{CO}_2} dT$$

Iguando las entalpías:

1.0 pto } 
$$0.5 \int_{298}^T C_{p, \text{CO}_2} dT + 0.88 \int_{298}^T C_{p, \text{N}_2} dT = 0.2 (\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}, \text{g}) - \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}))$$
  

$$[0.5(57.3) + 0.88(34.3)](T - 298) = 56600$$
  

$$T = 56600 \text{ J} / \left[ 0.5 \text{ mol} \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 0.88 \text{ mol} \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right] + 298 \text{ K} = 1260 \text{ K}$$

+ 1.0 pto para el resultado final