
PROBLEMA TEÓRICO Nº 2**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
30 Marcas	2	5	4	2	6	1	10

Hacia fines de 1920, la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de hidrocarburos sustituidos total o parcialmente por átomos de flúor y cloro. Genéricamente denominados como “clorofluorocarbonos”, estos compuestos fueron conocidos también, a partir de su nombre comercial, como “freones”. Inicialmente fueron considerados entre los productos más extraordinarios que haya inventado el hombre: sus propiedades físicas les confieren excelentes propiedades refrigerantes dado que son fácilmente licuables a temperaturas ordinarias. Asimismo, son no inflamables, no tóxicos y químicamente inertes.

- (a) Indica con una **X** en el casillero correspondiente de tu hoja de respuestas cuál es la mejor condición de temperatura y presión críticas que debería reunir un fluido refrigerante.

NOTA: Ten en cuenta que un ciclo de refrigeración consiste en las siguientes etapas (realizadas en un recipiente cerrado): a) licuación de un gas por compresión; b) refrigeración del gas licuado por transferencia de calor hacia el ambiente; c) vaporización del líquido a baja presión.

El CCl_2F_2 fue ampliamente utilizado como fluido refrigerante y como propelente en las latas de aerosoles, antes de conocer su capacidad de destruir la capa de ozono.

- (b) ¿Qué cantidad de CCl_2F_2 debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a 20°C ?

Casi la totalidad de los contaminantes gaseosos son oxidados rápidamente en la troposfera por los radicales $\text{OH}\cdot$. Este es el caso de la mayoría de los hidrocarburos, RH , para los cuales la constante de velocidad de la reacción (cuya ley de velocidad no depende de las concentraciones de los productos):



tiene un alto valor promedio aún a las bajas temperaturas de la troposfera.

- (c) Para una concentración constante de radicales $\text{OH}\cdot$ la constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media (período de semirreacción) de RH .

PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)

Puntaje: 10 PUNTOS

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
30 Marcas	2	5	4	2	6	1	10

Los siguientes ítems te permitirán analizar la eficiencia de la reacción de oxidación por OH^\cdot en el caso de un compuesto clorofluorocarbonado.

Para el CCl_2F_2 la reacción con OH^\cdot en estado gaseoso puede representarse como:



(d) Estima la entalpía molar estándar a 250 K de la reacción (2), $\Delta_r H^\circ$.

(e) Calcula la energía de activación a 250 K de la reacción directa (E_{a2}), sabiendo que para la reacción inversa $k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T \text{ (K)}] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(f) Indica si la reacción (2) es efectiva para remover los freones, sabiendo que para que un contaminante sea eliminado en la troposfera por los radicales OH^\cdot , la energía de activación de la reacción de oxidación debe ser menor a 15 kJ mol^{-1} .

La solubilización de los contaminantes en la lluvia o en el agua líquida presente en la atmósfera constituye otro mecanismo de remoción de aquellos.

(g) Considera una atmósfera a 298 K con un alto contenido de humedad (niebla). Supón que esta "niebla" es un sistema de dos fases (líquido /gas) con una relación de volúmenes $V_L/V_G = 10^{-5}$ y que todos los gases se comportan idealmente. Estima la relación entre las cantidades de CCl_2F_2 disueltas en la fase líquida y en la fase gaseosa respectivamente (n_L/n_G). En base a tu resultado, indica si el mecanismo de solubilización resulta eficiente en el caso de los clorofluorocarbonos.

Datos:

$$\Delta H^\circ(\text{C}-\text{Cl}, 250 \text{ K}) = 338 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(\text{O}-\text{Cl}, 250 \text{ K}) = 203 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, 273,15 \text{ K}) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CCl}_2\text{F}_2, 243 \text{ K}) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, 1) = 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_H(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 2,5 \times 10^6 \text{ kPa}$$

$$V_m(\text{H}_2\text{O}, 1) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: _____

HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2

(a) Indica con una **X** en el casillero correspondiente cuál es la mejor combinación de temperatura y presión críticas que debería reunir un fluido refrigerante:

	<i>Alta</i>	<i>Baja</i>
<i>Temperatura crítica</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<i>Presión crítica</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

2 marcas

(b) ¿Qué cantidad de CCl_2F_2 debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a 20°C ?

Cálculos

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 10 \text{ mol}$$

1 marca

$$q(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) C_p \Delta T + n(\text{H}_2\text{O}) \Delta_{\text{fus}} H \quad (\text{H}_2\text{O}, 273,15 \text{ K})$$

$$q(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mol} \times \frac{4,184 \text{ J}}{\text{mol } ^\circ\text{C}} \times (0 - 20)^\circ\text{C} + 10 \text{ mol} \left(-\frac{6000 \text{ J}}{\text{mol}} \right) = -60836,8 \text{ J}$$

2 marcas

$$-q(\text{H}_2\text{O}) = q(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{CCl}_2\text{F}_2) \Delta_{\text{vap}} H \quad (\text{CCl}_2\text{F}_2, 243 \text{ K})$$

$$n(\text{CCl}_2\text{F}_2) = \frac{60838 \text{ J}}{34700 \text{ J mol}^{-1}} = 1,75 \text{ mol}$$

2 marcas

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: _____

HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)

Deben evaporarse mol de CCl_2F_2 . (5 marcas)

(c) Para una concentración constante de radicales $\text{OH}\cdot$ la constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media (período de semirreacción) de RH.

Cálculos

$$v_1 = k_1 [\text{RH}] \quad \text{2 marcas}$$

$$\text{è Tiempo de vida media} = t_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{1 marca}$$

$$t_1 = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \mathbf{1,7 \times 10^4 \text{ s}} \text{ (aprox. 5 horas)} \quad \text{1 marca}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: _____

HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)

Tiempo de vida media : s (4 marcas)

(d) Estima la entalpía molar estándar a 250 K de la reacción (2), $\Delta_r H^\circ |_2$.

Cálculos:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ | (250 \text{ K}) &= \Delta H^\circ | (\text{C-Cl}, 250 \text{ K}) - \Delta H^\circ | (\text{O-Cl}, 250 \text{ K}) = \\ \Delta_r H^\circ | (250 \text{ K}) &= 338 \text{ kJ mol}^{-1} - 203 \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{135 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

$\Delta_r H^\circ | (250 \text{ K}) =$ kJ mol⁻¹ (2 marcas)

(e) Calcula la energía de activación a 250 K de la reacción directa (E_{a2}), sabiendo que para la reacción inversa, $k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T (\text{K})] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Cálculos:

$$\Delta_r H_2^\circ | = E_2 - E_{-2} \qquad k = A \exp(-E_a / RT) \qquad \mathbf{2 \text{ marcas}}$$

$$k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T (\text{K})] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot E_{a-2} / R = 1504 \text{ K} \qquad \mathbf{2 \text{ marcas}}$$

$$\Rightarrow E_{a-2} = (1504 \times 8,314) \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{12,5 \text{ kJ mol}^{-1}} \qquad \mathbf{1 \text{ marca}}$$

$$\Rightarrow E_{a2} = E_{a-2} + \Delta_r H_2^\circ | = (12,5 + 135) \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{147,5 \text{ kJ mol}^{-1}} \qquad \mathbf{1 \text{ marca}}$$

Código del estudiante: _____

Nombre y Apellido: _____

HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO N° 2 (Continuación)

La energía de activación de la reacción (2) es: $E_{a2} =$ kJ mol^{-1}

(6 marcas)

(f) Indica si la reacción (2) es efectiva para remover los freones, sabiendo que para que un contaminante sea eliminado en la troposfera por los radicales OH⁻, la energía de activación de la reacción de oxidación debe ser menor a 15 kJ mol^{-1} .

Sí

No

(1 marca)

(g) Considera una atmósfera a 298 K con un alto contenido de humedad (niebla). Supón que esta “niebla” es un sistema de dos fases (líquido /gas) con una relación de volúmenes $V_L/V_G = 10^{-5}$ y que todos los gases se comportan idealmente.

Estima la relación entre las cantidades de CCl_2F_2 disueltas en la fase líquida y en la fase gaseosa respectivamente (n_L/n_G).

Cálculos:

Por la ley de Henry,

$$p = k_H x_L \quad (1), \text{ siendo } p \text{ la presión del gas, } p = \frac{n_G RT}{V_G} \quad (2)$$

y x_L la fracción molar del gas en el líquido.

2 marcas

Dado que la constante de Henry es muy alta,

$$x_L = \frac{n_L}{n_L + n_{\text{H}_2\text{O}}} \cong \frac{n_L}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_L}{V_L / V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \quad (3)$$

2 marcas

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: _____

HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)

Cálculos (cont.):

y reemplazando en (1), las ecuaciones (2) y (3), se obtiene:

$$p = \frac{n_G RT}{V_G} = \frac{k_H n_L}{V_L / V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \quad \text{è} \quad \frac{n_L}{n_G} = \frac{RT}{k_H V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \frac{V_L}{V_G} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2,5 \times 10^9 \text{ N m}^{-2} \times 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-7}$$

5 marcas

$n_L / n_G =$

5,5 × 10⁻⁷

(9 marcas)

En base a tu resultado, indica si el mecanismo de solubilización resulta eficiente en el caso de los clorofluorocarbonos.

Sí

No

(1 marca)

Total : 10 marcas