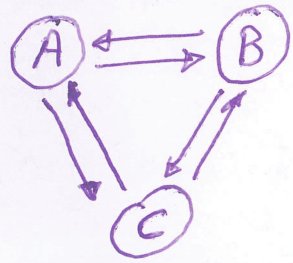
PRÁCTICO CASTILLA Y LEÓN 2015

4) A 25°C y 1atm de presión, las energías libres de formación de tres hidrocarburos gaseosos isómeros son:

isómeros	Energías libres ΔG°
A	$-8,19\ kJ \cdot mol^{-1}$
B	$-12,91\ kJ \cdot mol^{-1}$
C	$-7,62\ kJ \cdot mol^{-1}$

Considerar que entre estas sustancias existe un equilibrio que se puede representar de la forma:



Partiendo de un mol de hidrocarburo A se alcanza el equilibrio con sus isómeros B y C a 25°C y 1atmósfera de presión.

Calcúlese la composición de la mezcla en equilibrio y analiza los resultados obtenidos de acuerdo con los valores de ΔG° de los isómeros.

Solución:

Hidrocarburos gaseosos a 25°C y 1 atm de presión $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ suponemos gases ideales : $P_i V = n_i R T$ ∴

∴ $P_i = \dfrac{n_i}{V} RT = [i] RT$; $i = A, B, \dots, C, D, \dots$

$$a A + b B + \cdots \underset{}{\overset{K_p}{\rightleftharpoons}} c C + d D + \cdots$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d \cdots}{P_A^a\, P_B^b \cdots} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d \cdots}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b \cdots} = \overbrace{\frac{[C]^c [D]^d \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots}}^{K_c} \cdot \frac{(RT)^c (RT)^d \cdots}{(RT)^a (RT)^b \cdots}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \ ; \ \Delta n = (c + d + \cdots) - (a + b + \cdots)$$

En nuestro caso son isómeros por lo que la estequiometría de las 3 reacciones es 1:1 $\Rightarrow \Delta n = 1-1=0 \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^0 \Rightarrow$

$\Rightarrow K_p = K_c = K =$ constante de equilibrio

$A \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$ $\quad \Delta G_1^o = \Delta G_{f_B}^o - \Delta G_{f_A}^o = -12{,}91-(-8{,}19) = -4{,}72$ kJ/mol

$n_A \quad n_B$ $\quad \Delta G_1^o = -4720$ J/mol

$B \overset{K_2}{\rightleftharpoons} C$ $\quad \Delta G_2^o = \Delta G_{f_C}^o - \Delta G_{f_B}^o = -7{,}62-(-12{,}91) = 5{,}29$ kJ/mol

$n_B \quad n_C$ $\quad \Delta G_2^o = 5290$ J/mol

$A \overset{K_3}{\rightleftharpoons} C$ $\quad \Delta G_3^o = \Delta G_{f_C}^o - \Delta G_{f_A}^o = -7{,}62-(-8{,}19) = 0{,}57$ kJ/mol

$n_A \quad n_C$ $\quad \Delta G_3^o = 570$ J/mol

n_A, n_B, n_C = moles en el equilibrio de A, B y C respectivamente.

$\Delta G^o = -RT \ln K$; $R = 8{,}31434$ J·mol^{-1}·K^{-1} ; $T = 25+273{,}15 = 298{,}15$ K

$K_1 = e^{-\frac{\Delta G_1^o}{RT}}$; $K_1 = K_{p_1} = K_{c_1} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{n_B/\cancel{V}}{n_A/\cancel{V}} = \frac{n_B}{n_A}$

$K_2 = e^{-\frac{\Delta G_2^o}{RT}}$; $K_2 = K_{p_2} = K_{c_2} = \frac{[C]}{[B]} = \frac{n_C/V}{n_B/V} = \frac{n_C}{n_B}$

$K_3 = e^{-\frac{\Delta G_3^o}{RT}}$; $K_3 = K_{p_3} = K_{c_3} = \frac{[C]}{[A]} = \frac{n_C/V}{n_A/V} = \frac{n_C}{n_A}$

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_B}{n_A} &= e^{-\frac{\Delta G_1^o}{RT}} \\ \frac{n_C}{n_B} &= e^{-\frac{\Delta G_2^o}{RT}} \\ \frac{n_C}{n_A} &= e^{-\frac{\Delta G_3^o}{RT}} \end{aligned}\right\}$$

Tres ecuaciones con 3 incógnitas (n_A, n_B y n_C) pero no son linealmente independientes por lo que necesitamos una ecuación más que obtenemos realizando un balance de materia teniendo en cuenta que son isómeros y la estequiometría es 1:1 : $n_A + n_B + n_C = n_0 = 1$ mol inicial de A

Despejamos n_A y n_B en función de n_C y sustituimos en la ecuación de balance de materia:

$$\left.\begin{aligned} n_A &= n_C \cdot e^{\frac{\Delta G_3^o}{RT}} \\ n_B &= n_C \cdot e^{\frac{\Delta G_2^o}{RT}} \end{aligned}\right\} \quad n_C \cdot e^{\frac{\Delta G_3^o}{RT}} + n_C \cdot e^{\frac{\Delta G_2^o}{RT}} + n_C = n_0$$

$$\therefore\ n_C = \frac{n_0}{1 + e^{\frac{\Delta G_2^o}{RT}} + e^{\frac{\Delta G_3^o}{RT}}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 + e^{\frac{5290}{8{,}31434 \cdot 298{,}15}} + e^{\frac{570}{8{,}31434 \cdot 298{,}15}}}$$

$n_C = 0{,}09340$ moles de C en el equilibrio

$n_A = 0{,}09340 \cdot e^{\frac{570}{8{,}31434 \cdot 298{,}15}}$ $\therefore$ $n_A = 0{,}1175$ moles de A en el equilibrio

$n_B = 0{,}09340 \cdot e^{\frac{5290}{8{,}31434 \cdot 298{,}15}}$ $\therefore$ $n_B = 0{,}7891$ moles de B en el equilibrio

Se puede comprobar que $n_{TOTALES} = n_A + n_B + n_C = 0{,}1175 + 0{,}7891 + 0{,}09340 =$
$= 1$ mol

fracción molar de i $= x_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} = n_i$ ($n_{TOT} = 1$)
$i = A, B, C$

Composición de la mezcla en equilibrio:

	FRACCIONES MOLARES O VOLUMÉTRICAS	% MOLAR O % EN VOLUMEN	$\Delta G_f^o / kJ \cdot mol^{-1}$
A	0,1175	11,75 %	− 8,19
B	0,7891	78,91 %	− 12,91
C	0,09340	9,34 %	− 7,62
	1,0000	100,00	

~~[illegible]~~ Cuanto más negativa sea la energía libre de formación de un hidrocarburo de la mezcla, más favorecida termodinámicamente (mayor espontaneidad de la reacción de formación) estará su reacción de formación y más estable será el hidrocarburo en cuestión por lo que es lógico que tenga una mayor proporción de moléculas (mayor fracción molar) en la mezcla $\Rightarrow$ $\underset{B}{-12{,}91} \ll \underset{A}{-8{,}19} < \underset{C}{-7{,}62} \Rightarrow x_B \gg x_A > C$

5

a) Se trata de que elabore un guión bien estructurado y completo de una práctica para realizar en el laboratorio con sus alumnos. El objetivo debe ser la determinación experimental de la constante de Planck. Debe plantear dicho guión de modo que tenga en cuenta que los datos que supuestamente va a obtener de forma experimental, son los valores de "Potencial de frenado" para diferentes longitudes de onda. (Ver tabla)

Longitud de onda (nm)	Voltaje de frenado V (V)
500,0	0,60
428,6	1,00
375,0	1,40
333,3	1,80
300,0	2,20

b) Una vez elaborado el guión de la práctica, proceda con el tratamiento de los datos que se dan a continuación para llegar a obtener la citada constante.

Solución:

a) En la red podéis encontrar multitud de guiones para la determinación fotoeléctrica de la constante de Planck.

b)

Efecto fotoeléctrico (Einstein 1905): $\underbrace{hf}_{\substack{\text{Energía de los fotones}\\ \text{incidentes (Planck, 1900)}}} = \overbrace{\Phi_0}^{\text{trabajo de extracción}} + \underbrace{\frac{1}{2} m_e v_{máx}^2}_{\substack{\text{E. cinética máxima}\\ \text{de los fotoelectrones}}}$

Con $f = \frac{c}{\lambda}$ = frecuencia de la radiación incidente.

Potencial de frenado: $eV = \frac{1}{2} m_e v_{máx}^2$

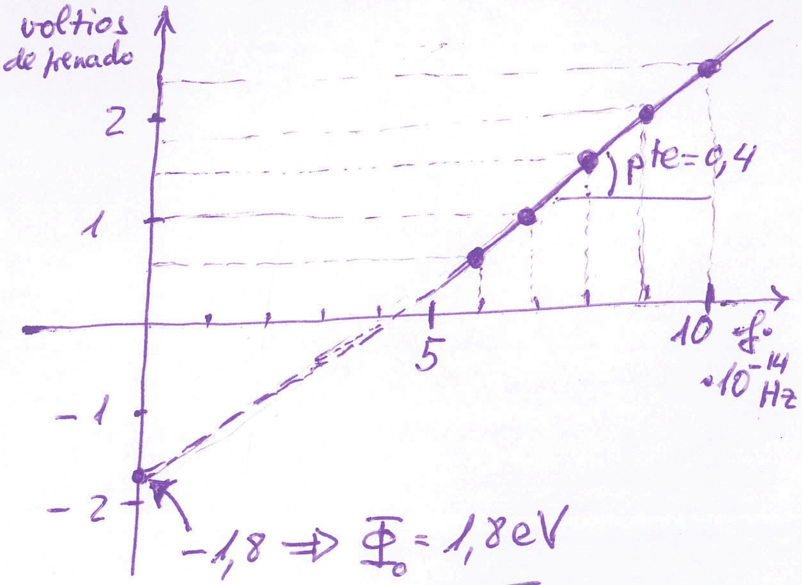
Teorema de las fuerzas vivas: $W_{eléctrico} = \Delta E_{cinética}$

De las ecuaciones anteriores podemos escribir:

$hf = \Phi_0 + eV$, es decir, $V = \frac{h}{e} f - \frac{\Phi_0}{e}$ que es la ecuación de una recta $y = ax + b$, en la que la pendiente es $\frac{h}{e}$ (en unidades eV·s) y la ordenada en el origen $-\frac{\Phi_0}{e}$, siendo $\frac{\Phi_0}{e}$ la función trabajo (en unidades eV) del metal con el que hemos trabajado en la práctica.

Se trata pues de representar el potencial de frenado frente a la frecuencia de la luz incidente $\left(f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{\lambda}\right)$ en una gráfica:

V(V)	λ(nm)	$f = \frac{3 \cdot 10^8}{\lambda}$ (Hz) $\cdot 10^{14}$
0,60	500,0	6,0
1,00	428,6	7,00
1,40	375,0	8,00
1,80	333,3	9,00
2,20	300,0	10,0



$-1{,}8 \Rightarrow \Phi_0 = 1{,}8\,eV$

Es muy fácil extraer electrones al metal, se trata de un metal alcalino y de los de abajo, si no se lo han inventado...

No es difícil ver que los voltios de frenado descienden en 0,4 por cada 10^{14} Hz de disminución en la frecuencia de la radiación incidente, por lo tanto la ecuación de la recta es $V = 4 \cdot 10^{-15} f - 1{,}8$. Entonces $\frac{h}{e} = 4 \cdot 10^{-15}\,eV \cdot s$

Pasando a julios × segundo $\Rightarrow h = 4 \cdot 10^{-15} \cancel{eV} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{\cancel{eV}} \cdot s$

Con $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\,C$ = carga del electrón.

$$\boxed{h = 6{,}4 \cdot 10^{-34}\,J \cdot s}$$