

FISICOQUÍMICA

SEMINARIO N°2: EQUILIBRIO

POTENCIAL QUÍMICO – ACTIVIDAD Y FACTOR DE ACTIVIDAD – GRADOS DE LIBERTAD DE UN SISTEMA – REGLA DE LAS FASES – PROPIEDADES COLIGATIVAS

FORMULAS BASICAS

- $dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$, en el equilibrio a T y P constantes.
 - $dG = \sum_i (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a$, transferencia de materia entre fases T y P constantes.
 - $\xi = (n_i - n_i^0)/\nu_i$, definición de avance de una reacción.
 - $dG = \Delta G d\xi$, con $\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$, sistema reactivo a T y P constante.
 - $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$, forma funcional general del potencial químico.
-

a) Problemas conceptuales

1. Para cada uno de los siguientes pares de sustancias establezca cuál tiene el menor potencial químico.
 - a. $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 25°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O(g)}$ a 25°C y 1 atm.
 - b. $\text{H}_2\text{O(s)}$ a 0°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 0°C y 1 atm;
 - c. $\text{H}_2\text{O(s)}$ a -5°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O(l)}$ a -5°C y 1 atm;
 - d. Glucosa sólida a 25°C y 1 atm Vs glucosa disuelta en una solución acuosa insaturada a 25°C y 1 atm.
2. Se dice que el potencial químico de una sustancia es una medida de su tendencia al escape. ¿Le parece razonable esta denominación? Justifique.
3. Para cada uno de los siguientes sistemas indique el número de grados de libertad e identifique las variables que corresponden a los mismos.

- a) Una solución acuosa de sacarosa y ribosa.
 - b) Una solución acuosa de sacarosa y ribosa en equilibrio con sacarosa sólida.
 - c) Una mezcla de agua y benceno líquido en equilibrio con sus vapores.
4. Grafique cómo varía el potencial químico de un gas en función de su presión y su fugacidad.
 5. Haga un gráfico de la energía libre de una sustancia en función de la temperatura, para un rango de T que abarque los cambios de fase sólido \rightarrow líquido y líquido \rightarrow gas. Indique los cambios de fase y establezca el sentido físico de la/las pendientes de la gráfica.
 6. Discuta el motivo por qué se producen desviaciones negativas y positivas de la ley de Raoult.
 7. Indique si cada una de las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas. Modifique cada afirmación falsa para hacerla correcta.
 - a) La razón por la que los alimentos se cocinan más rápida en ollas de presión, es que el equilibrio se desplaza del lado de los productos a mayor presión.
 - b) Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales molalidades pero en diferentes solventes, el descenso en el punto de congelación será el mismo, suponiendo que se comporten idealmente.
 - c) Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales fracciones molares en distintos solventes, el descenso en la presión de vapor será el mismo, suponiendo comportamiento ideal.
-

b) Problemas

1. Un investigador bioquímico está investigando un antibiótico que debe ser estable en agua hirviendo. Decide ensayar su compuesto a 140 °C, calentando una solución muy diluida en un tubo sellado del cual se ha sacado todo el aire. ¿Qué presión interior debe resistir el tubo? El punto de ebullición normal del agua es 100 °C y su entalpía de vaporización es 9,70 kcal/mol.
2. a) Usando las constantes de la ley de Henry de tablas, calcule la solubilidad (en moles/l) de cada uno de los siguientes gases en agua a 25 °C si $P_{O_2} = 0.2$ atm, $P_{N_2} = 0.75$ atm, $P_{CO_2} = 0.05$ atm.

 b) Cual será la presión de vapor a 25 °C del agua en esta solución si se cumple la ley de Raoult?. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.756 torr.

Datos: $k_H(O_2) = 43 \cdot 10^3$ atm, $k_H(N_2) = 86 \cdot 10^3$ atm y $k_H(CO_2) = 1,6 \cdot 10^3$

3. a) Calcule el punto de ebullición de una solución 2m de urea en agua, asumiendo que la misma se comporta como una solución idealmente diluida.

b) La urea realmente forma complejos en solución en los cuales dos o más moléculas forman enlaces de hidrógeno, dando dímeros y polímeros. ¿El aumento del punto de ebullición será mayor o menor que para el caso de comportamiento ideal?

Datos: $K_f(H_2O) = 1,86^\circ C/m$, $K_e(H_2O) = 0,51^\circ C/m$. La fórmula de la urea es CON_2H_4 .

4. La sal común se esparce sobre los caminos para impedir la formación de hielo. El costo de la sal es de \$1,92/100kg. Una fuente rica en $ZnCl_2$ fue descubierta y explotada a un costo de \$1,49/100 kg. ¿Qué sal es más efectiva desde el punto de vista del costo?

5. Una solución acuosa que contiene 50 g de soluto por litro, tiene una presión osmótica de 9 atm a 37 °C. Suponga comportamiento ideal.

a) ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

b) ¿Cuál es el punto de congelación de la solución?

c) Si esta solución se pone en contacto, a través de una membrana semipermeable, con otra solución de presión osmótica de 10 atm. ¿Hacia donde fluye el solvente?

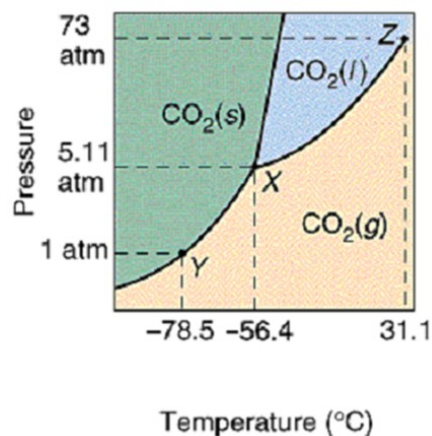
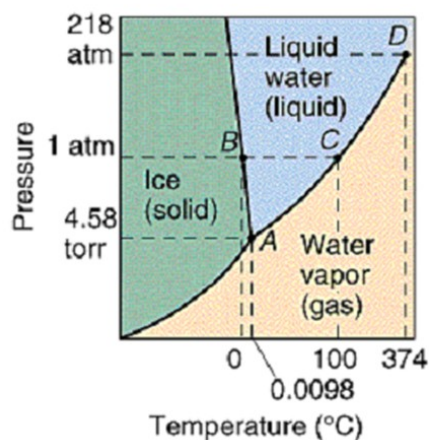
d) ¿En cuál de las dos soluciones la presión de vapor del solvente es mayor?

6. Suponga que 6.0g de una mezcla de naftaleno ($C_{10}H_8$) y antraceno ($C_{14}H_{10}$) son disueltas en 300g de benceno. Cuando la solución es enfriada, comienza a congelar a una temperatura 0,70°C por debajo del punto de enfriamiento del benceno puro. Encuentre la composición de la mezcla. Dato K_f para el benceno es 5.1 °C kg /mol.

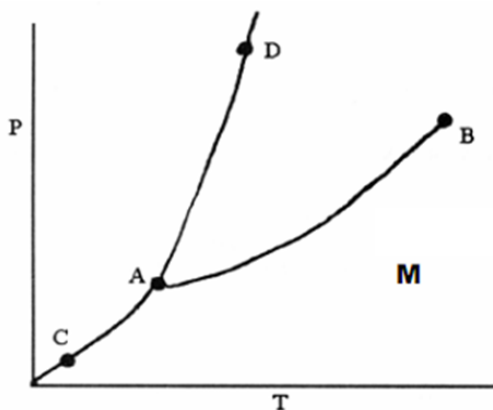
7. La presión de vapor del pireno sólido puro a 25 °C, es P_1 atm. La solubilidad a 25 °C del pireno en el agua es 10^{-4} mol/l; la solubilidad del pireno en etanol a 25 °C es mayor que 10^{-4} mol/l. Ni el agua ni el etanol disuelven significativamente el pireno.

a) ¿Cuál es la presión de vapor del pireno por encima de una solución saturada de pireno en agua a 25 °C?

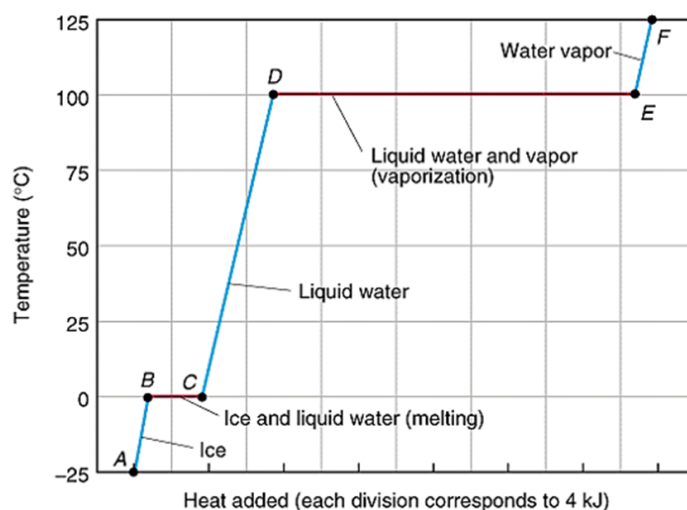
- b) Si se agrega etanol a una solución saturada acuosa, se disuelve más pireno. Cuando se alcanza el nuevo equilibrio con pireno sólido, será la presión de vapor del pireno por encima de la nueva solución mayor menor o igual a la parte a)?.
- c) A 25 °C la solubilidad del pireno en una solución acuosa 0.1 M de citosina es $1.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Este incremento en la solubilidad es debido a la formación de un complejo entre pireno y citosina. Calcule los valores de las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones a 25 °C, siendo P = pireno y C = citosina. Suponga que es válido aproximar actividades con concentraciones.
- 1) $P(\text{solución}) + C(\text{solución}) \rightarrow PC(\text{solución})$.
 - 2) $P(\text{sólido}) + C(\text{solución}) \rightarrow PC(\text{solución})$.
8. En una solución 0,3 m de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), la molaridad es 0,282 M a 20°C y 1atm. a) Estime la presión osmótica de esta solución usando la ecuación de Van't Hoff. B) La presión osmótica observada experimentalmente para esta solución es 7,61 atm. Use este dato para encontrar la actividad del agua.
9. Utilice el diagrama de fases del agua para explicar qué se observa cuando la presión sobre un bloque de hielo mantenido a 0°C aumenta por encima de una atmósfera. ¿Cuál es la relación entre esta observación y la posibilidad de patinar sobre hielo?
10. Utilice el diagrama de fases de CO₂ y describa los cambios que se observan cuando:
- a. El CO₂ se calienta de -80°C a -20°C a una presión constante de 3 atm.
 - b. El mismo calentamiento ocurre a 6 atm.



11. A continuación se muestra el diagrama de fases de una sustancia pura X. EL punto triple esta a $25,1^{\circ}\text{C}$ y $0,50\text{ atm}$. El punto crítico se encuentra a 22°C y $21,3\text{ atm}$.



- ¿En qué estado de agregación se encuentra X en M?
 - ¿Qué cambios de fase se observarán si se aumenta la temperatura desde A hasta $-8,2^{\circ}\text{C}$ manteniendo la presión constante?
 - Si se parte del estado final anterior, y se disminuye la temperatura a $-35,3^{\circ}\text{C}$ bajando la presión de manera tal que en estado final sea de $0,002\text{ atm}$, ¿en qué estado estará X?
12. Explique por qué se producen las mesetas en las curvas de enfriamiento como la de la figura.



13.- El siguiente diagrama corresponde a la mezcla metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) que se comporta practicamente ideal, de acuerdo a ello conteste:

a) Señale las fases en cada parte del diagrama.

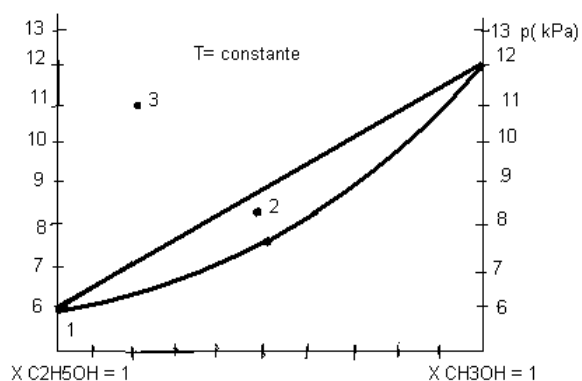
b) ¿Cuál es la composición de las fases en equilibrio si la presión total es de 9kPa?.

c) Para la composición de $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,35$ ¿cuál es la composición de $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $X'_{\text{CH}_3\text{OH}}$ y $X'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$?

d) Si la composición de fracción molar de etanol en el vapor es 0,2 ¿cuál es la composición del líquido en equilibrio?.

e) Sí se destila fraccionadamente una mezcla inicialmente líquida que tiene una fracción molar de metanol de 0,4 ¿Qué se obtiene en el destilado y que en el residuo? ¿Por qué?.

f) Aplique la regla de las fases a los puntos 1,2 y 3. Explique sus resultados.



13.- En el proceso de síntesis de la acetona (CH_3COCH_3), ésta se obtiene mezclada con disulfuro de carbono (CS_2), por tanto es necesario estudiar el diagrama de fases de este sistema con el objetivo de lograr la separación de estos compuestos. De acuerdo al diagrama de fases conteste:

a) Cuáles son las fases presentes en cada parte del diagrama.

b) Qué tipo de desviación respecto de la ley de Raoult presenta el sistema?. Explique las causas que originan este fenómeno desde el punto de las interacciones entre moléculas.

d) De acuerdo al diagrama determine la composición de la mezcla líquida cuyo vapor en equilibrio posee una fracción molar de $\text{CS}_2 = 0,5$.

e) Determine la composición del vapor en equilibrio con el líquido cuya fracción molar de $\text{CS}_2 = 0,8$.

f) Determine la composición de las mezclas en equilibrio (líquido y vapor) a una presión de 79,8 kPa.

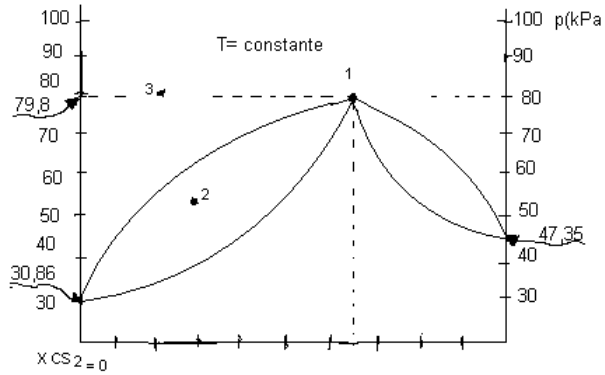
g) Que se obtiene en el destilado y que en el residuo cuando se destila fraccionadamente una mezcla líquida de composición $X(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,2$.

h) Que se obtiene en el destilado y que en el residuo cuando se destila fraccionadamente una mezcla líquida de composición $X(\text{CS}_2) = 0,2$.

i) Que se obtiene en el destilado y que en el residuo cuando se destila fraccionadamente una mezcla líquida de composición $X(\text{CS}_2) = 0,65$.

j) Aplique la regla de las fases a los puntos 1, 2 y 3.

k) Construya de forma aproximada el diagrama de este sistema a presión constante.



14. Estime la composición de las fases líquida y sólida de una mezcla de plomo y antimonio (60% de antimonio) que es enfriada desde 700°C hasta 500°C, 400°C, 300°C y 200°C. Estime las temperaturas de líquidos y de sólidos para una mezcla 70% de plomo-30% de antimonio. ¿Cuál es la composición del eutéctico?

