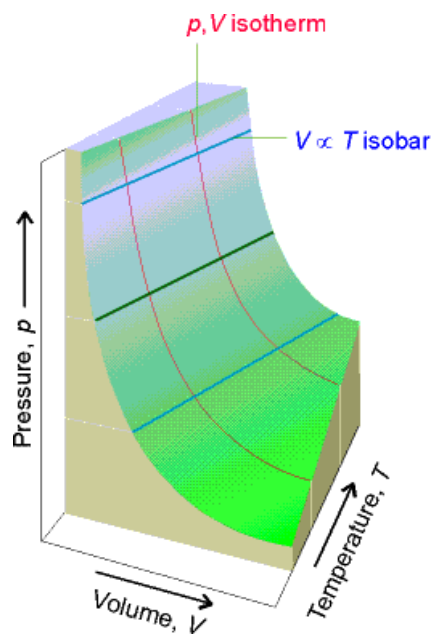




UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
Facultad de Ciencias
Escuela de Química

Unidad docente de Físico Química

PROBLEMAS DE TERMODINAMICA





Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química

Problemas de Gases

1. Una muestra de aire ocupa 1,0 L a 25 °C y 1,00 atm.

a. ¿Qué presión es necesaria para comprimirla de manera que ocupe sólo 100 cm³ a esa temperatura?

b. Una muestra gaseosa de dióxido de carbono ocupa 350 cm³ a 20°C y 104 kPa. ¿Qué presión es necesaria para comprimirla de manera que ocupe sólo 250 cm³ a esa temperatura?

2. Una muestra de 131 g de gas xenón contenida en un recipiente de volumen 1,0 L,

a. ¿Podría ejercer una presión de 20 atm a 25°C si se comportara como un gas ideal? Si la respuesta es no, ¿Cuál sería la presión ejercida?

b. ¿Qué presión ejercería si el xenón se comportara como un gas de van der Waals?

Para el Xe, $a/(\text{atm L}^2 \text{ mol}^{-1}) = 4,250$; $b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1}) = 5,105$.

3. Un gas perfecto es sometido a una compresión isotérmica, durante la cual su volumen se reduce en 2,20 L. La presión final y el volumen del gas son $3,78 \times 10^3$ torr y 4,65 L, respectivamente. Calcule la presión original del gas en

a. torr,

b. atm.

4. ¿A qué temperatura debe enfriarse 1,0 L de una muestra de gas ideal desde temperatura ambiente para reducir su volumen a 100 cm³?

5. Un neumático de automóvil fue inflado a una presión de 1,633 atm (24 psi) un día de invierno, cuando la temperatura era de -5 °C. ¿Qué presión tendrá, suponiendo que no ha habido fugas, un día de verano cuando la temperatura es de 35 °C? ¿Qué complicaciones deberían tenerse en cuenta en la práctica?

6. Una muestra de 255 mg de neón ocupa 3,00 L a 122 K. Use la ley de gases perfectos para calcular la presión del gas.

7. El propietario de una casa utiliza 4×10^3 m³ de gas natural en un año para calentar su hogar. Suponga que el gas natural es principalmente metano, CH₄, y el metano es un gas perfecto para las condiciones de este problema, las cuales son

1,00 atm y 20 °C. ¿Cuál es la masa de gas utilizado?

8. En un intento por determinar un valor exacto para la constante de los gases, R , un estudiante calentó un recipiente de 20,000 L lleno con 0,25132 g de gas helio a 500°C y midió la presión a 25°C en un manómetro, obteniendo 206,402 cm de agua. Calcule el valor de R a partir de esos datos. (La densidad del agua a 25°C es de 0,99707 g cm³).

9. Los siguientes datos se obtuvieron para el gas oxígeno a 273,15 K. Calcule a partir de estos datos el mejor valor de la constante de los gases R y luego calcule el valor de masa molar M .

p/atm	0,750000	0,500000	0,250000
$V_m/\text{L mol}^{-1}$	29,8649	44,8090	89,6384
$\rho/(\text{g L}^{-1})$	1,07144	0,714110	0,356975

10. A 500 °C y 699 torr, la densidad de vapor de sulfuro es 3,71 g L⁻¹. ¿Cuál es la fórmula molecular de sulfuro bajo estas condiciones?

11. Calcule la masa de vapor de agua presente en un cuarto de volumen 400 m³ que contiene aire a 27 °C en un día en el que la humedad relativa es 60%. La presión de vapor del agua a 27 °C es 26,74 torr.

12. Dado que la densidad del aire a 740 torr y 27 °C es 1,146 g L⁻¹, calcule la fracción molar y presión parcial del nitrógeno y del oxígeno, suponiendo que:

a. el aire consiste solamente de estos dos gases,

b. el aire también contiene 1,0 mol por ciento de Ar.

13. Una mezcla de gas consiste de 320 mg de metano, 175 mg de argón y 225 mg de neón. La presión parcial de neón a 300 K es 66,5 torr. Calcule:

a. el volumen y

b. la presión total de la mezcla.

14. Se encontró que la densidad de un compuesto gaseoso es de 1,23 g L⁻¹ a 330 K y 150 torr. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

15. En un experimento para determinar la masa molar del amoniaco, 250 cm³ del gas fueron

introducidos en un recipiente de vidrio. La presión era de 152 mmHg a 25 °C y después de la necesaria corrección por los efectos boyantes, la masa del gas era de 33,5 mg. ¿Cuál es (a) la masa molecular, (b) la masa molar del gas?

16. La densidad del agua a 25 °C es de 0,99707 g cm⁻³ y su masa molar es de 18,016 g mol⁻¹. ¿Cuál es la presión que necesita tener la atmósfera para soportar una columna de agua de 10,0 m de alto en un tubo cilíndrico de 1,00 cm de diámetro?

17. La densidad del aire a - 85°C, 0°C y 100°C es 1,877 g L⁻¹, 1,294 g L⁻¹ y 0,946 g L⁻¹, respectivamente. A partir de estos datos y suponiendo que el aire obedece la ley de Charles, determine el valor del cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

18. Una cierta muestra de un gas tiene un volumen de 20,00 L a 0 °C, y 1,00 atm de presión. Una gráfica de su volumen contra la temperatura Celsius θ a presión constante da una línea recta de pendiente 0,0741 L °C⁻¹. A partir de estos datos únicamente (sin hacer uso de la Ley de gases perfectos), determine el cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

19. Un estudiante intenta combinar la ley de Boyle y la ley de Charles como sigue: “Tenemos $pV = K_1$ y $V/T = K_2$. Dos igualdades multiplicadas miembro a miembro dan lugar a una igualdad; multiplicando una ecuación por la otra resulta $pV^2/T = K_1K_2$. El producto K_1K_2 de dos constantes es una constante de tal manera que pV^2/T es una constante para una cantidad fija de gas ideal. ¿Cuál es el error en este razonamiento?

20. Determine las relaciones de (a) velocidades medias, (b) la energía cinética de traslación media de moléculas de H₂ y átomos de Hg a 20 °C.

21. Un bulbo de vidrio de 1,0 L contiene $1,0 \times 10^{23}$ moléculas de H₂. Si la presión ejercida por el gas es 100 kPa, ¿Cuál es:

- La temperatura del gas,
- La raíz cuadrática media de la velocidad de las moléculas?
- ¿Debería ser la temperatura diferente si ellas fueran moléculas de O₂?

22. Una bomba de vacío de laboratorio puede generar un vacío de alrededor de un ntorr. A 25 °C y suponiendo que el aire consiste de moléculas de N₂ con un diámetro de colisión de 395 pm. Calcule:

- La velocidad media de las moléculas,
- El camino libre medio,

c. La frecuencia de colisión en el gas.

23. Calcule la velocidad media de:

- Átomos de He,
- Moléculas de CH₄, a:
 - 77 K,
 - 298 K,
 - 1000 K.

24. ¿A cuál presión el camino libre medio del argón a 25 °C se hace comparable al tamaño de un recipiente de 1 L que lo contiene? Tome $\sigma = 0,36$ nm².

25. ¿A cuál presión el camino libre medio del argón a 25 °C se hace comparable al diámetro de los propios átomos?

26. A una altitud de 20 Km la temperatura es de 217 K y la presión 0,05 atm. ¿Cuál es el camino libre medio de las moléculas de N₂? ($\sigma = 0,43$ nm²)

27. ¿Cuántas colisiones tiene un átomo de Ar en 1,0 s cuando la temperatura es 25 °C y la presión es:

- 10 atm
- 1,0 atm
- 1,0 μ atm?

28. ¿Cuántas colisiones por segundo tiene una molécula de N₂ a una altitud de 20 Km? (tome los datos del problema 26).

29. Calcule el camino libre medio de una molécula biatómica en el aire utilizando $\sigma = 0,43$ nm² a 25 °C y:

- 10 atm
- 1 atm
- 10⁻⁶ atm

30. Utilice la distribución de velocidades de Maxwell para estimar la fracción de moléculas de N₂ a 500 K que tienen velocidades en el rango 290 a 300 m s⁻¹.

31. Para una muestra de un gas en un recipiente de volumen constante ¿Cómo varía el camino libre medio con la temperatura?

32. Calcule la presión ejercida por 1 mol de etano (C₂H₆) cuando se confina bajo las siguientes condiciones:

- 273,15 K en 22,414 L
- 1000 K en 100 cm³, si se comporta como:
 - un gas ideal,
 - un gas de van der Waals.

(Para etano a/L^2 atm mol⁻¹ = 5,562;

$b/10^{-2}$ L mol⁻¹ = 6,380)

33. Determine las constantes críticas (p_c, V_m, T_c) de

un gas con parámetros de van der Waals $a = 0.751 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0226 \text{ L mol}^{-1}$.

34. Un gas a 250 K y 15 atm tiene un volumen molar 12 % más pequeño que el calculado a partir de la ley de gases perfectos. Calcule:

- El factor de compresión bajo estas condiciones.
- El volumen molar del gas. ¿Cuáles son las fuerzas dominantes en la muestra, atractivas o repulsivas?

35. En un proceso industrial, nitrógeno es calentado a 500 K a volumen constante de 1.000 m^3 . El gas entra al cilindro a 300 K y 100 atm de presión. La masa del gas es 92,4 kg. Utilice la ecuación de van der Waals para determinar la presión del gas aproximada a su temperatura de trabajo de 500 K. Para nitrógeno $a = 1,39 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,0391 \text{ L mol}^{-1}$.

36. Los cilindros de gas comprimido se llenan a una presión de 200 bar, típicamente. Para el oxígeno, cual sería el volumen molar a esta presión y a 25 °C basado los cálculos en:

- La ecuación de gas perfecto,
 - La ecuación de estado de van der Waals.
- Para oxígeno $a = 1,360 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 3,183 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$.

37. La densidad del vapor de agua a 327,6 atm y 776,4K es $133,2 \text{ g L}^{-1}$. Determine el volumen molar V_m del agua y el factor de compresión Z a partir de estos datos. Calcule Z a partir de la ecuación de van der Waals con $a = 5,646 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ y $b = 0,03049 \text{ L mol}^{-1}$.

38. Suponga que 10,0 moles de C_2H_6 (g) es confinado a un volumen de 0,4860 L a 27 °C. Prediga la presión ejercida por el etano a partir de:

- El gas perfecto y
 - Las ecuaciones de estado de van der Waals.
- Calcule el factor de compresión basado en estos cálculos. Para etano, $a = 5,489 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ y $b = 0,06380 \text{ L mol}^{-1}$.

39. A 300 K y 20 atm, el factor de compresión de un gas es 0,86. Calcule:

- El volumen ocupado por 8,2 mmol del gas bajo estas condiciones y
- Un valor aproximado del segundo coeficiente de virial B a 300 K.

40. Un recipiente de volumen 22,4 L contiene 2,0 moles de hidrógeno y 1 mol de nitrógeno a 273,15 K. ¿Cuál es

- la fracción molar,
- la presión parcial de cada componente y
- la presión total?

41. Las constantes críticas del metano son $p_c = 45,6 \text{ atm}$, $V_{c,m} = 98,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $T_c = 190 \text{ K}$. Calcule los parámetros de van der Waals y determine el tamaño (volumen y radio) de las moléculas del gas.

42. Encuentre una expresión para la temperatura de Boyle en términos de los parámetros de van der Waals para un gas. Averigüe la temperatura de Boyle del cloro y (b) el radio de una molécula de C_{12} considerada como una esfera.

43. Calcule la presión y temperatura a la cual 1 mol de, (a) amoníaco, (b) xenón y (c) helio, tendrán en estados que corresponden a 1,0 mol de hidrógeno a 298 K y 1 atm.

44. Un cierto gas obedece la ecuación de van der Waals con $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. Su volumen molar es $5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 273 K y 3,0 MPa. A partir de esta información calcule la constante de van der Waals b . ¿Cuál es el factor de compresión para este gas a esa temperatura y presión?

45. Una campana de inmersión tiene 3 m^3 de espacio para aire cuando se encuentra sobre la cubierta de un barco. ¿Cuál es el volumen de espacio para aire cuando se le ha hecho descender hasta una profundidad de 50 m? Tome la densidad media del agua como $1,025 \text{ g cm}^{-3}$, y suponga que la temperatura es la misma a 50 m que en la superficie.

46. ¿Qué diferencia de presión debe ser generada a lo largo de un pitillo de 15 cm de longitud para beber agua ($\rho = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$)?

47. Un globo meteorológico tenía un radio de 1 m cuando se le liberó desde el nivel del mar y se expandió a un radio de 3 m al alcanzar su altura máxima donde la temperatura era de -20 °C. ¿Cuál es la presión dentro del globo a esa altura?

48. Deduzca la relación entre presión y densidad (ρ) de un gas ideal y luego confirme con base en los siguientes datos, que para el éter dimetilico, CH_3OCH_3 , a 25 °C, el comportamiento ideal se alcanza a presiones bajas. Determine la masa molar (M) del gas.

p/torr 91,74 188,98 277,3 452,8 639,3 760,0

$\rho/\text{g L}^{-1}$ 0,232 0,489 0,733 1,25 1,87 2,30

49. La Ley de Charles es expresada algunas veces en la forma $V = V_0(1 + \alpha\theta)$ donde θ es la temperatura en Celsius, α es una constante y V_0 es el volumen de la muestra a 0 °C. Los siguientes valores de α han sido reportados para nitrógeno a 0 °C:

p/torr 749,7 599,6 333,1 98,6

$10^3 \alpha/^\circ\text{C}^{-1}$ 3,6717 3,6697 3,6665 3,6643

A partir de estos datos escoja el mejor valor para el cero absoluto de temperatura en la escala Celsius.

50. Suponga que un globo aerostático tiene un diámetro de 3 m y que es una esfera cuando está inflado. Utilizando la ley gas perfecto, responda:

- ¿Cuánto hidrógeno se necesita para inflarlo a una presión de 1 atm a una temperatura ambiente de 25°C a nivel del mar?
- ¿Qué masa puede levantar el globo a nivel del mar, donde la densidad del aire es $1,22 \text{ kg m}^{-3}$?
- ¿Cuál sería la carga útil si se utilizara helio en lugar de hidrógeno?

51. La masa molar de un gas de fluoruro de carbono recién sintetizado fue medida con una microbalanza de gas. Esta consiste en un bulbo de vidrio que forma el extremo de un brazo de la balanza, todo dentro de un recipiente cerrado. El brazo de balanza es colocado sobre el eje y el punto de equilibrio se alcanza elevando la presión del gas en el recipiente y, por lo tanto, incrementando el empuje del bulbo cerrado. En un experimento el punto de equilibrio se obtuvo cuando la presión del fluoruro de carbono era de 327,10 mmHg y para la misma posición del pivote, el equilibrio se logró cuando se introdujo CHF_3 a una presión de 423,22 mmHg. Una repetición del experimento con disposición diferente del pivote requirió una presión de 293,22 mmHg del fluoruro de carbono y 427,22 mmHg del CHF_3 . ¿Cuál es la masa molar del fluoruro de carbono? Sugiera una fórmula molecular. (Tome $M = 70,014$ para el trifluoruro de metano.)

52. Un termómetro de gas ideal a volumen constante, indica una presión de 50,2 torr en el punto triple del agua ($273,160 \text{ K}$).

- ¿Qué cambio de presión indica un cambio de 1 K a esta temperatura?
- ¿Qué presión indica una temperatura de 100°C ($373,15 \text{ K}$)?
- ¿Qué cambio de presión indica un cambio de temperatura de 1 K a esta última temperatura?

53. Un recipiente de volumen 22,4 L contiene 2,0 moles de H_2 y 1 mol de N_2 a $273,15 \text{ K}$ inicialmente. Todo el H_2 reaccionó con suficiente N_2 para formar NH_3 . Calcule las presiones parciales y total de la mezcla final.

54. Las velocidades sostenidas por los carros en la medida en que pasaban bajo un puente en ambas direcciones fueron medidas utilizando un radar. Sus velocidades (en Km h^{-1} ; el número de carros

observados a esa velocidad y en esa dirección aparecen entre paréntesis) fueron las siguientes: 50 E (40), 55 E (62), 60 E (53), 65 E (12), 70 E (2), 50 O (38), 55 O (59), 60 O (50), 65 O (10), 70 O (2). ¿Cuáles son:

- La velocidad media,
- La aceleración media,
- La raíz cuadrática media de la velocidad?

55. Una población consiste de personas de las siguientes estaturas: (medidas en m; el número de individuos aparece entre paréntesis): 1,65(1), 1,68(2); 1,70(4); 1,73(7); 1,75(10); 1,78(15); 1,80(9); 1,82(4); 1,85(0); 1,88(1). ¿Cuál es:

- la altura media,
- la raíz cuadrática media de la altura?

56. Calcule el volumen molar de Cl_2 a 350 K y $2,30 \text{ atm}$ utilizando (a) la ley de gases perfectos, (b) la ecuación de van der Waals. Utilice la respuesta en la parte (a) para calcular una primera aproximación al término de corrección para atracción y entonces utilice aproximaciones sucesivas para obtener una respuesta numérica para la parte (b).

57. Medidas realizadas sobre argón a 273 K resultaron en $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$, donde B y C son el segundo y tercer coeficientes de virial en la expansión de Z en potencias de $1/V_m$. Suponga que la ley de los gases perfectos se mantiene lo suficientemente bien para la estimación del segundo y tercer término de la expansión, calcule el factor de compresión de Ar a 100 atm y 273 K . A partir de este resultado, estime el volumen molar de argón bajo estas condiciones.

58. Calcule el volumen ocupado por 1,00 mol de N_2 utilizando la ecuación de van der Waals en la forma de una expansión de virial a:

- Su temperatura crítica,
- Su temperatura de Boyle,
- Su temperatura de inversión.

Suponga $10,0 \text{ atm}$ de presión. ¿A cuál temperatura es el gas más perfecto? Utilice los siguientes datos: $T_c = 126,3 \text{ K}$; $a = 1,390 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,0391 \text{ L mol}^{-1}$.

59. La densidad del vapor de agua a $327,6 \text{ atm}$ y $776,4 \text{ K}$ es $133,2 \text{ g L}^{-1}$. Dado que para el agua $T_c = 647,4 \text{ K}$; $p_c = 218,3 \text{ atm}$; $a = 5,646 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,03049 \text{ L mol}^{-1}$ y $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, calcule el volumen molar. Luego calcule Z a partir de (a) la data, (b) a partir de la expansión de virial de la ecuación de van der Waals

60. El volumen crítico y la presión crítica de un

cierto gas son $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y 40 atm respectivamente. Estime la temperatura crítica suponiendo que el gas obedece la ecuación de estado de Berthelot. Estime el radio de las moléculas de gas suponiendo que ellas son esferas.

61. Hállense los coeficientes a y b en la ecuación de estado de Dieterici para las constantes críticas del xenón. Calcule la presión ejercida por 1 mol del gas cuando es confinado a 1 L a 25°C .

62. Derive la distribución de Maxwell a partir de la ecuación de Boltzmann.

63. Derive una expresión para la velocidad más probable de un gas de moléculas a una temperatura T . Demuestre que la energía cinética de las moléculas que se mueven libremente en tres dimensiones es $3/2 kT$ (esto es demuestre el principio de equipartición).

64. Considere un gas de moléculas que se mueve en un plano (gas en dos dimensiones). Calcule la distribución de velocidades y determine la velocidad media de las moléculas a una temperatura T .

65. Un selector de velocidades construido especialmente acepta un haz de moléculas proveniente de un horno a una temperatura T pero bloquea el paso de moléculas con una velocidad mayor que la media. ¿Cuál es la velocidad media del haz emergente, relativo a su velocidad inicial y tratado como un problema unidimensional?

66. ¿Cuál es la proporción de moléculas de gas (frecuencia) que tienen:

- más que,
- menos que la raíz cuadrática media de la velocidad.
- ¿Cuáles son las proporciones que tienen velocidades mayores y menores que la velocidad media?

67. Calcule las fracciones de moléculas en un gas que tienen una velocidad en un rango Δs a la velocidad nc^* relativo a aquellas en el mismo rango a velocidad c^* (la velocidad más probable). Evalúe la relación para $n = 3$ y $n = 4$.

68. Demuestre que la ecuación de van der Waals conduce a valores de $Z < 1$ y $Z > 1$, e identifique las condiciones para las cuales se obtienen estos valores.

69. Formule la ecuación de estado de van der Waals como un desarrollo virial en potencias de $1/V_m$ y obtenga las expresiones para B y C en términos de los parámetros a y b . La expansión

necesaria es:

$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + x + x^2 + \dots$$

Medidas realizadas sobre argón dan $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ para los coeficientes de virial a 273 K . ¿Cuáles son los valores de a y b en la ecuación de estado de van der Waals correspondiente?

70. Formule la ecuación de estado de un gas de Dieterici como un desarrollo virial en potencias de $1/V_m$.

71. Un científico con una visión sencilla de la vida propone la siguiente ecuación de estado para un gas:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Demuestre que el comportamiento crítico está contenido en esta ecuación. Expresé p_c , V_m y T_c en términos de B y C y encuentre una expresión para el factor de compresión crítica.

72. El desarrollo virial puede expresarse bien como una serie de potencias de $1/V_m$ o como una serie de potencias de p . Con frecuencia es conveniente expresar a los coeficientes B' , C' , en términos de B , C . Esto se hace invirtiendo el desarrollo de $1/V_m$ y expresando el resultado en potencias de p . Desarrolle sólo hasta p^2 para encontrar B' y C' . Expresé B' y C' en términos de B y C .

73. El segundo coeficiente virial B' puede obtenerse de medidas de la densidad del gas a varias presiones. Muestre que la gráfica de p/ρ vs p debería ser una línea recta con pendiente proporcional a B' . Utilice los datos del problema 48 para el éter dimetílico y encuentre los valores de B y B' correspondientes a 25°C .

74. La ecuación de estado de un cierto gas esta dada por $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, donde a y b son constantes. Encuentre $(\partial V/\partial T)_p$.

75. Derive una expresión para el factor de compresión de un gas que obedece la ecuación de estado $p(V - nb) = nRT$, donde b y R son constantes. Si la presión y la temperatura son tales que $V_m = 10b$, ¿cuál es el valor numérico del factor de compresión?

76. La fórmula barométrica

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT}$$

relaciona la presión de un gas de masa molar M a cierta altura h con su presión p_0 al nivel del mar (o cualquier otro punto de referencia). Derive esta relación mostrando que el cambio de la presión dp

para el cambio infinitesimal en la altura dh , es $dp = -\rho g dh$ donde la densidad es ρ . Recuerde que ρ depende de la temperatura. Establezca la diferencia de presión entre la parte superior y el fondo de:

- un recipiente de laboratorio de 15 cm de alto y
- las torres de Parque Central, 220.98 m. Ignore la variación de temperatura.

Constante de los gases

$$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Factores de conversión.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}.$$

$$1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm} = 133,322 \text{ Pa}.$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,986923 \text{ atm} = 750,062 \text{ torr}.$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

Prefijos SI

10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10	deca	da
10^2	hecto	h
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T

Respuestas

1. (a) 10 atm; (b) 145,6 kPa.
2. (a) 24 atm; (b) 22 atm.
3. (a) 2,57 ktorr; (b) 3,38 atm.
4. 30 K.
5. 2,05 atm.
6. $4,22 \times 10^{-2}$ atm.
7. 2,67 Mg.
8. $8,3147 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
9. $0,0820615 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
 $31,9987 \text{ g mol}^{-1}$.
10. S_8 .
11. 6,2 Kg.
12. (a) 0,758; 0,242; 561 torr; 179 torr. (b)
0,751; 0,239; 556 torr; 117 torr.
13. (a) 3,14 L; (b) 212 torr.
14. 169 g mol^{-1} .
15. $16,4 \text{ g mol}^{-1}$.
16. 97,8 kPa.
17. $-272 \text{ }^\circ\text{C}$.
18. $-270 \text{ }^\circ\text{C}$.
20. (a) 9,975; (b) 1.
21. (a) 72 K; (b) $0,95 \text{ Km s}^{-1}$; (c) 72 K.
22. (a) $0,475 \text{ Km s}^{-1}$; (b) $4 \times 10^4 \text{ m}$;
(c) $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$.
23. (a) 640; 1260; 2300 m s^{-1} ; (b) 320; 630;
 1150 m s^{-1} .
24. 81 mPa.
25. 24 MPa.
26. $1 \times 10^3 \text{ nm}$.
27. (a) $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; (b) $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; (c) 5×10^3
 s^{-1} .
28. $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.
29. (a) 6,7 nm; (b) 67 nm; (c) 6,7 cm.
30. $9,06 \times 10^{-3}$.
31. Independiente.
32. (a) 1,0 atm; $8,2 \times 10^2 \text{ atm}$. (b)) 1,0 atm;
 $1,7 \times 10^3 \text{ atm}$.
33. $67,8 \text{ mL mol}^{-1}$; 54,5 atm; 120 K.
34. (a) 0,88; (b) 1,2 L.
35. 140 atm.
36. (a) $0,124 \text{ L mol}^{-1}$. (b) $0,109 \text{ L mol}^{-1}$.
37. $0,1353 \text{ L mol}^{-1}$; 0,6957; 0,657.
38. (a) 50,7 atm; (b) 35,1 atm; 0,693.
39. (a) 8,7 mL; (b) $-0,15 \text{ L mol}^{-1}$.
40. (a) 0,67; 0,33. (b) 2,0 atm; 1,0 atm.
(c) 3,0 atm.
41. $32,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $1,33 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$;
0,24 nm.
42. (a) 1,4 kK; (b) 0,28 nm.
43. (a) 3,64 kK; 8,7 atm; (b) 2,60 kK;
4,5 atm (c) 46,7 K; 0,18 atm.
44. $4,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; 0,66.
45. $0,50 \text{ m}^3$.
46. 1,5 kPa.
47. $3,2 \times 10^{-2} \text{ atm}$.
48. $p = \rho RT/M$; $46,0 \text{ g mol}^{-1}$.
49. $-272,95 \text{ }^\circ\text{C}$.
50. (a) 4,6 kmol; (b) 130 kg (c) 120 kg.
51. 102 g mol^{-1} ; CH_2FCF_3 .
52. (a) 0,184 torr; (b) 68,6 torr;
(c) 0,184 torr.
53. 0,33 atm (N_2); 0 (H_2); 1,33 atm (NH_3);
1,66 atm.
54. (a) $1,8 \text{ km h}^{-1}$; (b) 56 km h^{-1} ; (c) 56
 km h^{-1} .
55. 1,765 m; (b) 1,765 m.
56. (a) $12,5 \text{ L mol}^{-1}$. (b) $12,3 \text{ L mol}^{-1}$.
57. 0,927; 0,208 L.
58. (a) $0,941 \text{ L mol}^{-1}$; (c) $5,11 \text{ L mol}^{-1}$.
59. (a) $0,1353 \text{ L mol}^{-1}$. (b) 0,6957. (c) 0,72.
60. 210 K; 0,28 nm.
61. $5,649 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-1}$; $59,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$;
21 atm.
63. $c^* = s$ (más probable) = $(2kT/m)^{1/2}$.
64. $c_{\text{media}} = (\pi kT/2m)^{1/2}$.
65. $\langle v_x \rangle / \langle v_x \rangle_{\text{inicial}} = 0,47$.
66. (a) 0,61; 0,39. (b) 0,53; 0,47.
67. $3,02 \times 10^{-3}$; $4,9 \times 10^{-6}$.
69. $B = b - a/RT$; $C = b^2$; $1,26 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$;
 $34,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
71. $V_c = 3C/B$; $T_c = B^2/3RC$; $p_c = B^3/27C^2$;
1/3.
72. $B' = B/RT$; $C' = (C - B^2)/R^2T^2$.
73. $-0,18 \text{ atm}^{-1}$; $-4,5 \text{ L mol}^{-1}$.
74. $(\partial V_m / \partial T)_p = (RV_m + b) / (2pV_m + RT)$.
75. 1,11.
76. $(p - p_0)/p_0 =$ (a) 0,00. (b) $-0,05$.



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Unidad Docente de Físico Química

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA. PROBLEMAS

Suponga que todos los gases son perfectos a menos que se establezca lo contrario. Para una resolución hasta dos decimales 1,0 atmósfera se considera igual a un 1,0 bar. Los datos termoquímicos están a 298,15 K a menos que se establezca lo contrario.

1 Calcúlese el trabajo necesario para elevar una masa de 1,0 kg hasta una altura de 10 m sobre la superficie (a) de la Tierra, ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$), (b) de la Luna, ($g = 1,60 \text{ m s}^{-2}$).

2 ¿Cuánto trabajo debe efectuar un hombre para ascender por una de escalera? Suponga una masa de 65,0 kg y que asciende 4,0 m.

3 Una reacción química se lleva a cabo en un recipiente de sección transversal 100 cm^2 . Como resultado de la reacción un pistón es empujado 10 cm contra una presión externa de 1 atm. ¿Cuánto trabajo efectúa el sistema?

4 Una muestra que consiste en 1,00 mol de Ar es expandida en forma isotérmica a 0° C desde 22,4 L hasta 44,8 L (a) reversiblemente, (b) en contra de una expresión externa igual a la presión final del gas y (c) libremente (en contra de una expresión externa cero). Para los tres procesos calcule q , w , ΔU y ΔH .

5 Una muestra que consiste en 1,00 mol de un gas perfecto monoatómico para el cual $C_{v,m} = 3/2R$, inicialmente a $p_1 = 1,00 \text{ atm}$ y $T_1 = 300 \text{ K}$, es calentado reversiblemente a 400 K a volumen constante. Calcule la presión final, ΔU , q y w .

6 Una muestra consistiendo en 4,50 g de gas metano ocupa 12,7 L, a 310 K. (a) Calcule el trabajo hecho cuando el gas se expande isotérmicamente contra una presión externa de 200 torr hasta que su volumen ha aumentado en 3,3 L. (b) Calcule el trabajo que debería ser hecho si la misma expansión ocurre reversiblemente.

7 En la compresión isotérmica reversible de 52,0 mmol de un gas perfecto a 260 K, el volumen del gas es reducido a un tercio de su valor inicial, Calcule w para este proceso.

8 Una muestra de 1,00 mol de $\text{H}_2\text{O(g)}$ es

condensada isotérmica y reversiblemente a agua líquida a 100° C . La entalpía estándar de vaporización del agua a 100° C es $40,656 \text{ kJ mol}^{-1}$. Encuentre, w , q , ΔU y ΔH para este proceso.

9 Una tira de magnesio de 15 g de masa se deja caer en un recipiente con ácido clorhídrico diluido. ¿Qué trabajo se efectúa sobre la atmósfera circundante (1 atm de presión, 25° C) por la reacción subsiguiente?

10 Calcular el calor necesario para fundir 750 kg de sodio metálico a 371 K.

11 El valor de $C_{p,m}$ para una muestra de gas perfecto se encuentra que varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente expresión $C_{p,m}/(\text{JK}^{-1}) = 20,17 + 0,3665 (T/\text{K})$. Calcule q , w , ΔU , ΔH para un mol de cuando la temperatura es elevada de 25° C a 200° C . (a) a p constante, (b) a volumen constante.

12 Calcule la entalpía estándar de formación de butano a 25° C a partir de su entalpía estándar de combustión.

13 Cuando 229 J de energía son suministrados como calor a presión constante a 3,0 moles de Ar(g) , la temperatura de la muestra aumenta 2,55 K. Calcule las capacidades molares a volumen y presión constante del gas.

14 Una muestra de un líquido de masa 25 g se enfría desde 290 K hasta 275 K a presión constante por la extracción de 1,2 kJ de energía como calor. Calcule q y ΔH y estime la capacidad calorífica de la muestra.

15 Cuando 3,0 moles de O_2 son calentados a una presión constante de 3,25 atm, su temperatura aumenta desde 260 K hasta 285 K. Dado que la capacidad calorífica molar del oxígeno a presión constante es $29,4 \text{ J/K mol}$, calcule q , ΔU , ΔH .

16 Un cierto líquido tiene $\Delta H_{\text{vap}}^\circ = 26,0 \text{ kJ/mol}$. Calcule q , w , ΔU , y ΔH cuando 0,50 moles son vaporizados a 250 K y 750 Torr.

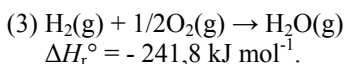
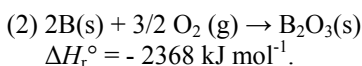
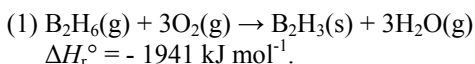
17 La entalpía estándar de formación del

etilbenceno es $-12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule su entalpía estándar de combustión.

18 Calcule la entalpía estándar de hidrogenación de 1-hexeno a hexano dado que la entalpía estándar de combustión del 1-hexeno es $-4003 \text{ kJ mol}^{-1}$.

19 La entalpía estándar de combustión del ciclopropano es $-2091 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C . a partir de esta información y la entalpía de formación para $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, calcule la entalpía de formación del ciclopropano. La entalpía de formación del propeno es $+20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule la entalpía de isomerización de ciclopropano a propeno.

20 A partir de los siguientes datos, determine el ΔH_f° para diborano, $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$, a 298 K .



21 Calcule la energía interna de formación estándar del acetato de metilo líquido a partir de su entalpía estándar de formación, la cual es -442 kJ mol^{-1} .

22 La temperatura de la bomba de un calorímetro se elevó $1,617 \text{ K}$ cuando se pasó una corriente de $3,200 \text{ A}$ durante 27 seg , proveniente de una fuente de 12 V . ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro?

23 Cuando 120 g de naftaleno, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ fue quemado en una bomba calorimétrica la temperatura se elevó $3,05 \text{ K}$. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro. ¿Cuanto aumentará la temperatura cuando 100 mg de fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$, bajo las mismas condiciones.

24 Cuando $0,3212 \text{ g}$ de glucosa se quemaron en una bomba calorimétrica de constante igual a 641 J K^{-1} , la temperatura se elevó $7,793 \text{ K}$. Calcule (a) ΔU_m de la combustión, (b) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa y (c) la entalpía molar estándar de formación de la glucosa a 25°C .

25 Calcule la entalpía estándar de solución de $\text{AgCl}(\text{s})$ en agua desde las entalpías de formación del sólido y de los iones acuosos.

26 La entalpía de descomposición estándar del aducto sólido de color amarillo $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ es 40 kJ mol^{-1} a 25°C . ¿Cuál es su entalpía de

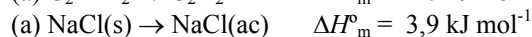
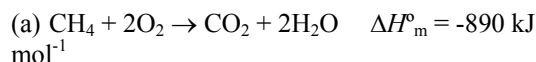
formación a esa temperatura?

27 La entalpía de combustión del grafito a 25°C es $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la del diamante es $-395,41 \text{ kJ mol}^{-1}$. ¿Cuál es la entalpía de la transición de fase grafito \rightarrow diamante a esta temperatura?

28 Un típico terrón de azúcar tiene una masa de $1,5 \text{ g}$. ¿Cuál es la entalpía estándar de combustión a 25°C ? ¿Hasta qué altura le permite ascender suponiendo que un 25 por 100 de energía se encuentra disponible para tal trabajo?

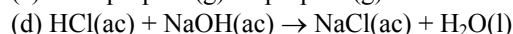
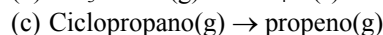
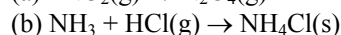
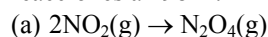
29 La entalpía estándar de combustión del gas propano a 25°C es $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la entalpía molar estándar de vaporización del propano líquido a esta temperatura es 15 kJ mol^{-1} . ¿Cuál es la entalpía de combustión del líquido a dicha temperatura? ¿Cuál es el valor de ΔU° para la combustión?

30 Clasifique las siguientes reacciones como exotérmicas o endotérmicas.

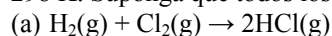


31 Expresar las reacciones en el ejercicio 30 en la forma $0 = \sum_j \nu_j J$, e identifique los números estequiométricos.

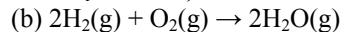
32 Utilice las tablas de las entalpías molares estándar, al final de este documento para hallar la entalpía molar estándar de las siguientes reacciones a 298 K :



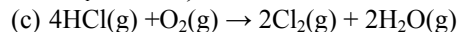
33 Dadas las reacciones (1) y (2) abajo, determine (a) ΔH_r° y ΔU_r° para la reacción (3), (b) ΔH_f° para ambos $\text{HCl}(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, todos a 298 K . Suponga que todos los gases son perfectos.



$$\Delta H_r^\circ = -184,62 \text{ kJ mol}^{-1}$$



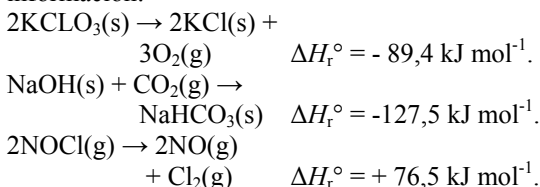
$$\Delta H_r^\circ = -483,64 \text{ kJ mol}^{-1}$$



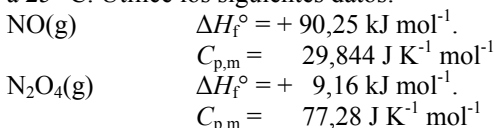
34 Para la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta U_r^\circ = -1373 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K . Calcule ΔH_r° .

35 Calcule las entalpías estándar de formación de (a) $\text{KClO}_3(\text{s})$ a partir de la entalpía de formación de KCl , (b) NaHCO_3 a partir de las entalpías de

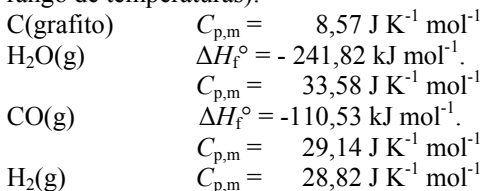
formación de CO_2 y NaOH y (c) $\text{NOCl}(\text{g})$ a partir de la entalpía de formación de NO , $\Delta H_f^\circ(\text{NO})=90,25 \text{ kJ mol}^{-1}$, junto con la siguiente información:



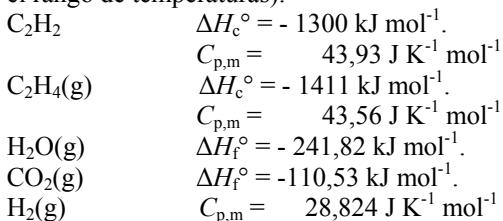
36 ¿Cuál es la entalpía de reacción estándar de $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a 100°C a partir de su valor a 25°C . Utilice los siguientes datos:



37 Calcule ΔH_r° y ΔU_r° a (a) 298 K , (b) 378 K para la reacción $\text{C}(\text{grafito}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Utilice los siguientes datos (suponga que las capacidades caloríficas son constantes en el rango de temperaturas):



38 Calcule ΔH_r° y ΔU_r° a 298 K y ΔH_r° a 348 K para la hidrogenación de etino (acetileno) a eteno (etileno) a partir de los siguientes datos (suponga que las capacidades caloríficas son constantes en el rango de temperaturas):



39 Ensamble un ciclo termodinámico para determinar la entalpía de hidratación de los iones Mg^{+2} utilizando los siguientes datos: entalpía de sublimación de $\text{Mg}(\text{s})$, $+167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; primera y segunda energías de ionización de $\text{Mg}(\text{g})$, $7,646 \text{ eV}$ y $15,035 \text{ eV}$; entalpía de disociación del $\text{Cl}_2(\text{g})$, $+241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; afinidad electrónica de $\text{Cl}(\text{g})$, $+3,78 \text{ eV}$; entalpía de solución de $\text{MgCl}_2(\text{s})$, $-150,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; entalpía de hidratación de $\text{Cl}(\text{g})$, $-383,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

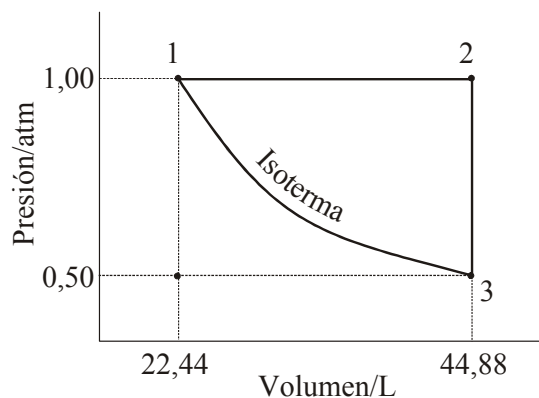
40 Calcule el calor necesario para calentar el aire en una casa desde 20°C hasta 25°C . Suponga que toda la casa contiene 600 m^3 de aire,

(considere el aire como un gas diatómico perfecto). La densidad del aire es $1,21 \text{ kg m}^{-3}$ a 20°C . Calcule ΔU y ΔH para el calentamiento del agua.

41 Un ser humano promedio produce alrededor de 10 MJ de calor cada día a través de actividad metabólica. Si un cuerpo humano fuera un sistema aislado de masa 65 kg con la capacidad calorífica del agua, ¿Cuál será el aumento de Temperatura que el cuerpo experimentará? Los cuerpos humanos son realmente sistemas abiertos y el mecanismo principal de pérdida de calor es a través de la evaporación del agua. ¿Qué masa de agua debería ser evaporada cada día para mantener la temperatura constante?

42 Considere un gas perfecto contenido en un cilindro y separado en dos secciones A y B , por un pistón que se mueve sin fricción. La sección B esta en contacto con un baño de agua que lo mantiene a temperatura constante. Inicialmente $T_A = T_B = 300 \text{ K}$, $V_A = V_B = 2,00 \text{ L}$ y $n_A = n_B = 2,00$ moles. Se suministra calor a la sección A y el pistón se mueve hacia la derecha reversiblemente hasta que el volumen final de la sección B es $1,00 \text{ L}$. Calcule (a) el trabajo hecho por el gas en la sección A , (b) ΔU para el gas en la sección B , (c) q para el gas en B , (d) ΔU para el gas en la sección A y (e) q para el gas en A . Suponga $C_{V,m} = 20,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

43 Una muestra consistiendo de 1 mol de un gas monoatómico perfecto (para el cual $C_{V,m} = 3/2 R$) es llevado a través de un ciclo mostrado en la siguiente figura:



(a) Determine las temperaturas en 1, 2 y 3
(b) Calcule q , w , ΔU y ΔH para cada paso y para el ciclo total. Si no se puede dar una respuesta numérica entonces escriba, +, -, o ? como sea apropiado.

44 Un pedazo de 5 g de dióxido de carbono sólido se evapora en un recipiente de 100 cm^3 mantenido a temperatura ambiente. Calcúlese el

trabajo efectuado cuando el sistema se expande a 1 atm de presión (a) isotérmicamente en contra de una presión de 1 atm, (b) isotérmica y reversiblemente.

45 Un mol de CaCO_3 estaba siendo calentado a 800°C cuando se descompuso. La operación se llevó a cabo (a) en un recipiente cerrado por un pistón, que descansaba inicialmente sobre la muestra y que fue contenido por la atmósfera durante toda la prueba. ¿Cuánto trabajo se efectuó durante la descomposición completa? (b) El mismo experimento fue repetido con la sola diferencia de que el carbonato se calentó en un recipiente abierto. ¿Cuánto trabajo se efectuó durante la descomposición?

46 Una muestra consistente en 2,0 moles de CO_2 ocupa un volumen de 15,0 L a 300 K. Cuando se le suministran 2,35 kJ de energía como calor su temperatura aumenta a 341 K. Suponga que el CO_2 es descrito por la ecuación de estado de van der Waals y calcule w , ΔU y ΔH .

47 Una muestra de 70 mmoles de $\text{Kr}(\text{g})$ se expande isotérmica y reversiblemente a 373 K desde $5,25\text{ cm}^3$ hasta $6,29\text{ cm}^3$ y la energía interna de la muestra aumenta 83,5 J. Utilice la ecuación de estado de virial hasta el segundo coeficiente $B = -28,7\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ para calcular w , ΔU , ΔH y ΔH_m .

48 Un pistón que ejerce una presión de 1 atm descansa sobre la superficie del agua a 100°C . La presión se reduce infinitesimalmente y como resultado 10 g de agua se evaporan. Este proceso absorbe 22,2 kJ de calor. ¿Cuáles son los valores de q , w , ΔU , ΔH y ΔH_m para la evaporación?

49 Un nuevo fluorocarbono de masa molar 102 g mol^{-1} fue colocado en un recipiente calentado eléctricamente. Cuando la presión era de 650 torr, el líquido ebulló a 78°C . Luego de que el punto de ebullición ha sido alcanzado, se encontró que al hacer pasar una corriente de 0,232 A proveniente de una fuente de 12,0 V durante 650 s, se vaporizó 1,871 g de la muestra. Calcule la entalpía molar y la energía interna molar de vaporización.

50 Un objeto es enfriado por la evaporización de metano líquido a su punto de ebullición normal (112 K). ¿Qué volumen de gas metano a 1,00 atm de presión debe ser formado a partir de metano líquido para remover del objeto 32,5 kJ de energía en forma de calor?

51 La capacidad calorífica molar del etano es representada por la expresión $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) =$

$14,73 + 0,1272 (T/\text{K})$. Las expresiones correspondientes para $\text{C}(\text{s})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ son:

	a	$b/(10^{-3}\text{ K})$	$c/(10^5\text{ K})$
$\text{C}(\text{s})$	16,86	4,77	-8,54
H_2	27,28	3,26	0,50

Calcule la entalpía estándar de formación de etano a 350 K a partir de su valor a 298 K.

52 Las condiciones geofísicas son algunas veces tan extremas que las cantidades despreciadas en experimentos llevados a cabo bajo condiciones normales de laboratorio toman una importancia considerable. Consideremos por ejemplo la formación de diamante bajo condiciones geofísicas típicas. A una cierta temperatura y presión de 500 kbar la densidad del grafito es $2,27\text{ g cm}^{-3}$ y la del diamante es $3,52\text{ g mol}^{-3}$. ¿Por cuánto difiere ΔU de ΔH para la transición grafito \rightarrow diamante?

53 Una muestra de azúcar D-ribosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) de masa 0,727 g fue colocada dentro de un calorímetro y después incendiada en presencia de oxígeno en exceso. La temperatura del calorímetro se elevó en 0,910 K desde 25°C . En otro experimento, efectuado en el mismo aparato, 0,825 g de ácido benzoico que tiene un valor de energía interna de combustión, conocido con gran precisión, de 3251 kJ mol^{-1} se incendiaron, con una elevación de la temperatura de 1,940 K. Calcúlese la energía interna molar de combustión, la entalpía molar de combustión y la entalpía molar de formación de la D-ribosa.

54 La entalpía estándar de formación de un compuesto sándwich bis (benceno) cromo, se midió en un microcalorímetro (J. A. Connor, H. A. Skinner e Y. Virmani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1218, 1973), encontrándose que el cambio de energía interna para la reacción $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cr}(\text{s}) + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ era $\Delta U_r^\circ = 8,0\text{ kJ mol}^{-1}$ a 583 K. Determine ΔH° para la reacción y estime la entalpía molar estándar de formación del compuesto a esta temperatura. Considere la capacidad calorífica del benceno de $140\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ en su rango líquido y de $28\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ en su fase vapor.

55 La entalpía estándar de combustión de la sacarosa a 25°C es -5645 kJ mol^{-1} . ¿Cuál es la ventaja (en kJ mol^{-1} de energía liberada como calor) de una oxidación aeróbica completa comparada con la hidrólisis anaeróbica incompleta de la sacarosa a ácido láctico a esta temperatura (y bajo condiciones estándar)?

56 En una máquina de diseño particular, las fuerzas actuando sobre una masa m varían como

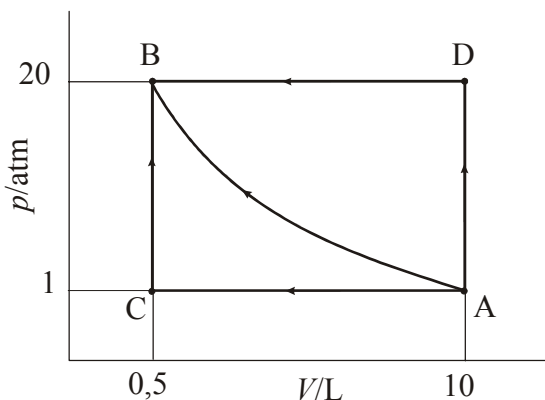
$F \sin(\pi x/a)$. Calcule el trabajo necesario para mover la masa (a) desde $x = 0$ a $x = a$ y (b) desde $x = 0$ a $x = 2^a$.

57 Calcule el trabajo efectuado en una expansión isotérmica, reversible, por un gas que satisface la ecuación virial de estado:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

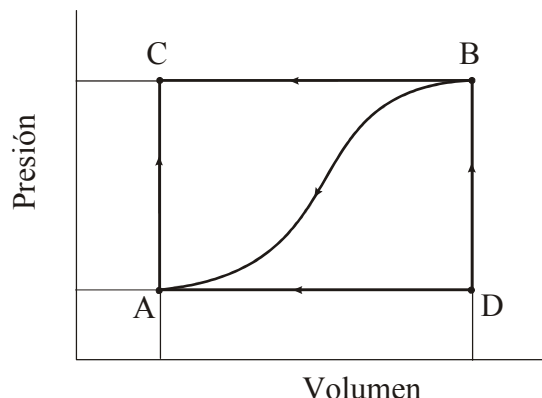
Evalúe (a) el trabajo para 1,0 mol de Ar a 273 K ($B/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -21,7$; $C/\text{cm}^6 \text{ mol}^{-1} = 1200$) y (b) la misma cantidad de un gas perfecto. La expansión será de 500 a 1000 cm^3 en cada caso.

58 Con referencia a la figura que se muestra a continuación y suponiendo comportamiento de gas perfecto, calcule (a) la cantidad de moléculas (en moles) en este sistema y su volumen en los estados B y C, (b) el trabajo hecho sobre el gas a lo largo de los caminos ACB y ADB, (c) el trabajo hecho por el gas a lo largo de la isoterma AB, (d) q y ΔU para cada uno de los tres caminos. Tome $C_{V,m} = 3/2R$.



59 Calcule el trabajo hecho durante la expansión isotérmica reversible de gas de van der Waals. Tome cuenta físicamente cómo los parámetros a y b aparecen en la expresión final. Trace sobre la misma gráfica los diagramas indicadores para la de (a) un gas ideal, (b) un gas de van der Waals para el cual $a = 0$ y $b = 5,11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ y (c) $a = 4,2 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-1}$ y $b = 0$. Los valores de a y b seleccionados exageran las desviaciones de la idealidad en condiciones normales, pero la exageración es instructiva debido a las grandes distorsiones del diagrama indicador que resulta. Considere $V_i = 1 \text{ L}$, $V_f = 2,0 \text{ L}$, $n = 1,0 \text{ mol}$ y $T = 298 \text{ K}$.

60 Cuando un sistema es tomado desde el estado A hasta el estado B a lo largo del camino ACB en la figura siguiente



80 J de calor fluyen hacia el sistema y el sistema hace 30 J de trabajo. (a) ¿Cuanto calor fluye en el sistema a lo largo del camino ADB si el trabajo hecho es 10 J? (b) Cuando el sistema es regresado desde el estado B hasta el A a lo largo del camino curvado, el trabajo hecho sobre el sistema es 20 J. ¿El sistema absorbe o libera calor y cuanto? (c) Si $U_D - U_A = +40 \text{ J}$, encuentre el calor adsorbido en los procesos AD y DB.

61 Expresar el trabajo de expansión reversible de un gas de van der Waals en variables reducidas y encuentre una definición del trabajo reducido que hace la expresión total independiente de la identidad del gas. Calcule el trabajo de expansión isotérmica reversible a lo largo de la isoterma crítica desde V_c a $x \times V_c$.

62 Utilice (a) la ecuación de gas perfecto y (b) la ecuación de estado de Dieterici para evaluar $(\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial p/\partial V)_T$. Confirme que $\partial^2 p/\partial V \partial T = \partial^2 p/\partial T \partial V$.

63 La capacidad calorífica molar de una sustancia puede ser expresada a menudo como

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \text{ donde los parámetros } a, b \text{ y } c \text{ son independientes de la temperatura. Deduzca una expresión para la entalpía de la reacción } 0 = \sum_j \nu_j J \text{ a } T \text{ en términos de su entalpía a } T \text{ y}$$

los tres coeficientes a , b y c que aparecen en la expresión para $C_{p,m}$. Estime el error involucrado al ignorar la variación de temperatura de C_p para la formación de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 100°C .

Datos

Constante de los gases

$$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Factores de conversión.

1 atm = 101325 Pa.

1 torr = 133,322 Pa.

1 bar = 10^5 Pa.

1 cal = 4,184 J

1 L = 1000 cm³ = 1 dm³

Prefijos SI

10⁻¹ deci d

10⁻² centi c

10⁻³ mili m

10⁻⁶ micro μ

10⁻⁹ nano n

10⁻¹² pico p

10 deca da

10² hecto h

10³ kilo k

10⁶ mega M

10⁹ giga G

10¹² tera T

Ecuaciones

Primera Ley:

$$\Delta U = q + w; dw = -p_{ex} dV$$

Trabajo realizado durante expansión contra p constante.

$$w = -p_{ex} \Delta V$$

Trabajo realizado durante expansión reversible

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p \Delta V$$

Trabajo realizado durante la expansión isotérmica reversible de un gas perfecto

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Cambio de la Energía interna con la temperatura en un sistema a volumen constante:

$$\Delta U = q_v = C_v \Delta T \quad (\text{Si } C_v \text{ se puede considerar constante en el rango de temperaturas).}$$

Definición de Entalpía

$$H = U + pV.$$

Cambio en entalpía a presión constante (si el sistema no hace trabajo adicional).

$$\Delta H = q_p$$

Cambio de entalpía en una reacción que produce gas.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

Cambio de la Entalpía con la temperatura en un sistema a presión constante:

$$\Delta H = q_p = C_p \Delta T \quad (\text{Si } C_p \text{ se puede considerar constante en el rango de temperaturas).}$$

Respuestas.

1. (a) -98 J, (b) -16 J.

2. -2,6 kJ.

3. $-1,0 \times 10^2$ J.

4. (a) $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $q = +1,57$ kJ;

$w = -1,57$ kJ. (b) $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$;

$q = +1,13$ kJ; $w = -1,13$ kJ.

(c) Todos 0.

5. 1,33 atm; $\Delta U = +1,25$ kJ; $q = +1,25$ kJ;

$w = 0$.

6. (a) -88 J, (b) -167 J.

7. +123 J.

8. $\Delta U = -37,55$ kJ; $\Delta H = -40,656$ kJ;

$q = -40,656$ kJ; $w = -3,10$ kJ.

9. -1,5 kJ.

10. 84,8 MJ.

11. (a) $\Delta U = +26,8$ kJ; $\Delta H = +28,3$ kJ;

$q = +28,3$ kJ; $w = -1,45$ kJ.

(b) $\Delta U = +26,8$ kJ; $\Delta H = +28,3$ kJ;

$q = +26,8$ kJ; $w = 0$.

12. -125 kJ mol⁻¹.

13. $C_{p,m} = 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$C_{v,m} = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

14. $C_p = 80 \text{ J K}^{-1}$; $q = \Delta H = -1,2$ kJ.

15. $\Delta U = +1,6$ kJ; $\Delta H = +2,2$ kJ;

$q = +2,2$ kJ.

16. $\Delta U = +12$ kJ; $\Delta H = +13$ kJ; $q = +13$ kJ;

$w = -1,0$ kJ.

17. -4564,7 kJ mol⁻¹.

18. -126 kJ mol⁻¹.

19. +53 kJ mol⁻¹; +33 kJ mol⁻¹.

20. -1152 kJ mol⁻¹.

21. -432 kJ mol⁻¹.

22. 641 J K⁻¹.

23. 1,58 kJ K⁻¹; +2,05 K.

24. (a) -2,80 MJ mol⁻¹. (b) -2,80 MJ mol⁻¹.

(c) -1,28 MJ mol⁻¹.

25. +65,49 kJ mol⁻¹.

26. -383 kJ mol⁻¹.

27. $+ 1,90 \text{ kJ mol}^{-1}$.
28. 9,8 m.
29. (a) $- 2205 \text{ kJ mol}^{-1}$. (b) $- 2200 \text{ kJ mol}^{-1}$.
30. (a) Exotérmica. (b, c) Endotérmica.
31. (a) $v(\text{CO}_2) = + 1$; $v(\text{H}_2\text{O}) = + 2$;
 $v(\text{CH}_4) = - 1$; $v(\text{O}_2) = - 2$.
 (b) $v(\text{C}_2\text{H}_2) = + 1$; $v(\text{C}) = - 2$;
 $v(\text{H}_2) = - 1$; (c) $v(\text{Na}^+) = + 1$;
 $v(\text{Cl}^-) = + 1$; $v(\text{NaCl}) = - 1$.
32. (a) $- 57,20 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (b) $- 176,01 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (c) $- 32,88 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (d) $- 55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$.
33. (a) $- 144,40 \text{ kJ mol}^{-1}$; $- 111,92 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (b) $- 92,31 \text{ kJ mol}^{-1}$; $- 241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$.
34. $- 1368 \text{ kJ mol}^{-1}$.
35. (a) $- 392,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. (b) $- 946,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (c) $+ 52,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
36. $- 56,98 \text{ kJ mol}^{-1}$.
37. (a) $+ 131,29 \text{ kJ mol}^{-1}$; $+ 128,81 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (b) $+ 103,02 \text{ kJ mol}^{-1}$; $+ 127,54 \text{ kJ mol}^{-1}$.
38. $- 175 \text{ kJ mol}^{-1}$; $- 173 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $- 176 \text{ kJ mol}^{-1}$.
39. $- 1892,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.
40. $q = \Delta H = \Delta U = + 2,6 \text{ MJ}$.
41. $+ 37 \text{ K}$; 4,09 kg.
42. (a) $- 3,46 \text{ kJ}$. (b) 0. (c) $- 3,46 \text{ kJ}$.
 (d) $+ 24,0 \text{ kJ}$; $+ 27,5 \text{ kJ}$.
43. $T_2 = 546 \text{ K}$; $T_3 = 273 \text{ K}$;
 Paso 1 \rightarrow 2: $w = - 2,27 \text{ kJ}$; $q = + 5,67 \text{ kJ}$;
 $\Delta U = + 3,40 \text{ kJ}$; $\Delta H = + 5,67 \text{ kJ}$.
 Paso 2 \rightarrow 3: $w = 0$; $q = - 3,40 \text{ kJ}$;
 $\Delta U = - 3,40 \text{ kJ}$; $\Delta H = - 5,67 \text{ kJ}$.
 Paso 3 \rightarrow 1: $w = + 1,57 \text{ kJ}$;
 $q = - 1,57 \text{ kJ}$; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$.
 Ciclo: $w = - 0,70 \text{ kJ}$; $q = + 0,70 \text{ kJ}$;
 $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$.
44. (a) $- 0,27 \text{ kJ}$; (b) $- 0,92 \text{ kJ}$.
45. $- 8,9 \text{ kJ}$; $- 8,9 \text{ kJ}$.
46. $w = 0$; $\Delta U = + 2,35 \text{ kJ}$; $\Delta H = + 3,03 \text{ kJ}$.
47. $w = - 25 \text{ J}$; $q = + 109 \text{ J}$; $\Delta H = + 97 \text{ J}$.
48. $w = - 1,7 \text{ kJ}$; $\Delta U = + 20,5 \text{ kJ}$;
 $\Delta H = + 22,2 \text{ kJ}$; $\Delta H_{\text{vap}} = + 40 \text{ kJ mol}^{-1}$.
49. $+ 98,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $+ 95,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
50. 36,5 L.
51. $- 87,33 \text{ kJ mol}^{-1}$.
52. $\Delta H_{\text{trans}} - \Delta U_{\text{trans}} = - 93,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
53. $- 2,13 \text{ MJ mol}^{-1}$; $- 1,267 \text{ MJ mol}^{-1}$.
54. $+ 17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $+ 66,8 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $+ 116,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
55. Más exotérmico, por 5376 kJ mol^{-1} .
56. (a) $- 2Fa/\pi$. (b) 0.
57. $w = - nRT \ln(V_2/V_1)$
 $+ n^2RTB(1/V_2 - 1/V_1)$
 $+ \frac{1}{2} n^3 RTC(1/V_2^2 - 1/V_1^2)$.
 (a) $- 1,5 \text{ kJ}$, (b) $- 1,6 \text{ kJ}$.
58. (a) 0,39 moles; 0,50 L; 0,50 L
 (b) $+ 19 \text{ kJ}$. (c) $+ 3,0 \text{ kJ}$. (d) $\Delta U = 0$;
 $g = - 9,5 \times 10^2 \text{ J (ACB)}$
 $= - 1,9 \times 10^4 \text{ J (ADB)}$
 $= - 3,0 \times 10^3 \text{ J (AB)}$.
59. $w = - nRT \ln\{(V_2 - nb)/(V_1 - nb)\}$
 $- n^2 a(1/V_2 - 1/V_1)$.
 (a) $- 1,7 \text{ kJ}$. (b) $- 1,8 \text{ kJ}$. (c) $- 1,5 \text{ kJ}$.
60. (a) 60 J. (b) $- 70 \text{ J}$. (c) $+ 10 \text{ J}$; $+ 50 \text{ J}$.
61. $w_r = 3bw/a$.
 $w_r = - 8/9nT_r \ln\{(V_{r,2} - 1)/(V_{r,1} - 1)\}$
 $- n(1/V_{r,2} - 1/V_{r,1})$.
 $w_r/n = - 8/9 \ln\{1/2(3x - 1)\} - 1/x + 1$.
62. (a) p/T ; $- p/V$. (b) $(1 + na/RTV) p/T$;
 $\{na/RTV - V/(V - nb)\} p/V$.
63. $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1)$
 $+ \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2)$
 $- \Delta c (1/T_2 - 1/T_1)$



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Química
 Unidad Docente de Físico Química.

PROBLEMAS DE SEGUNDA LEY (II)

Suponga que todos los gases son perfectos y que la temperatura es 298K a menos que se establezca lo contrario.

1) Expresar $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ en términos de α y κ_T .

(Utilice las expresiones $\pi_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ y

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2).$$

2) Suponga que 3 mmol de $N_2(g)$ ocupan 36 cm^3 a 300K y se expanden a 60 cm^3 . Calcule ΔG para el proceso.

3) Se encontró que el cambio en la energía de Gibbs de un cierto proceso a presión constante puede ser ajustado por la expresión $\Delta G/J = -85,40 + 36,5 (T/K)$. Calcule el valor de ΔS para el proceso.

4) Cuando la presión sobre una muestra de 35 g de un líquido fue aumentado en forma isotérmica desde 1 atm hasta 3000 atm, la energía de Gibbs aumento en 12 kJ. Calcule la densidad del líquido.

5) Cuando 2,00 moles de un gas a 330 K y 3,50 atm son sujetos a compresión isotérmica, su entropía disminuye en $25,0 \text{ J K}^{-1}$. Calcule la presión final del gas y ΔG para la compresión.

6) Calcule el cambio en potencial químico de un gas perfecto que es comprimido en forma isotérmica desde 1,8 atm a 29,5 atm a 40°C .

7) El coeficiente de fugacidad de un cierto gas a 200 K y 50 bares es 0,72. Calcule la diferencia de su potencial químico a partir del de un gas perfecto en el mismo estado.

8) A 373 K, el segundo coeficiente de virial B de xenón es $-81,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcule el valor de B' y a partir de ahí estime el coeficiente de fugacidad de xenón a 50 atm y 373 K.

9) Estime el cambio en la energía de Gibbs de 1,0 L de benceno cuando la presión actuando sobre el es aumentada desde 1,00 atm hasta 100 atm.

10) Calcule el cambio en la energía de Gibbs molar de hidrógeno gaseoso cuando es comprimido en forma isotérmica desde 1,00 atm hasta 100 atm a 298 K.

11) La energía de Helmholtz molar de un cierto gas esta dada por:

$$A = -\frac{a}{V_m} - RT \ln(V_m - b) + f(T)$$

donde a y b son constantes y $f(T)$ es una función únicamente de la temperatura. Obtenga la ecuación de estado del gas.

12) La energía de Gibbs molar de un cierto gas esta dada por:

$$G = RT \ln p + A' + B'p + \frac{1}{2}C'p^2 + \frac{1}{3}D'p^3$$

donde A' , B' , C' y D' son constantes. Obtenga la ecuación de estado del gas.

13) Evalúe $(\partial S/\partial V)_T$ para un gas de van der Waals. ¿El valor de ΔS será mayor para la expansión isotérmica de un gas ideal o la de un gas de van der Waals? Explique sus conclusiones.

14) Calcule ΔG_f° (375 K) para la reacción $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$

a partir de

$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394,36 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{CO}, g) = -137,17 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, g) = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K y la ecuación Gibbs-Helmholtz.

15) Estime la energía de reacción estándar de Gibbs de $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$ a: (a) 500 K, (b) 1000 K a partir de sus valores a 298 K.

$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, g, K) = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, g) = -46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

16) A 298 K la entalpía de combustión estándar de la sacarosa es $-5645 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la energía de reacción estándar de Gibbs es $-5797 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estime el trabajo adicional diferente a expansión que se podría obtener elevando la temperatura a la temperatura de la sangre, 37°C .

17) A 200 K, el factor de compresión del oxígeno varía con la presión de acuerdo a:

gp/atm	1,0000	4,00000	7,00000	10,0000
Z	0,9971	0,98796	0,97880	0,96956
gp/atm	40,00	70,00	100,00	
Z	0,8734	0,7764	0,6871	

Evalúe la fugacidad del oxígeno a esta temperatura y 100 atm.

18) Demuestre que:

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p \text{ y } C_v = T(\partial S/\partial T)_v$$

19) Demuestre que, $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$. Utilice las relaciones de Maxwell para expresar las derivadas $(\partial S/\partial V)_T$ y $(\partial V/\partial S)_p$ en término de los coeficientes de expansión α y el coeficiente de compresibilidad κ_T .

20) Use las relaciones de Maxwell y la relación de la cadena de Euler para expresar las derivadas $(\partial p/\partial S)_V$ en términos de las capacidades caloríficas, el coeficiente de expansión α y la compresibilidad isotérmica κ_T .

21) Use las relaciones de Maxwell y demuestre que la entropía de un gas perfecto depende del volumen de acuerdo a $S \propto R \ln V$.

22) Derive la ecuación de estado termodinámica:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Derive una expresión para $(\partial H/\partial p)_T$ para (a) un gas perfecto (b) un gas de van der Waals. En el último caso, estime su valor para 1,0 mol de Ar(g) a 298 K y 10 atm. ¿Cuánto es el cambio en entalpía del argón cuando la presión es aumentada en forma isotérmica a 11 atm?

23) Compruebe las siguientes dos relaciones:

$$(a) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -1$$

$$(b) \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{T}{V}\right)\right)_p$$

24) Demuestre que si $B(T)$ es el segundo coeficiente de virial de un gas, y $\Delta B = B(T'') - B(T')$, $\Delta T = T'' - T'$, y T es el promedio de T'' y T' , entonces:

$$\pi_T = \frac{RT^2}{V_m^2} \frac{\Delta B}{\Delta T}$$

estime π_T para el argón a 275 K dado $B(250\text{K}) = -28,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $B(300 \text{ K}) = -15,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a (a) 1,0 atm y (b) 10,0 atm.

25) (a) Demuestre que las capacidades caloríficas C_V y C_p de un gas perfecto son independientes de ambos volúmenes y presión. ¿Podrían ellos depender de la temperatura? (b) Deduzca una expresión para la dependencia de C_V en el volumen

para un gas descrito por la ecuación de estado $pV_m/RT = 1 + B/V_m$.

26) El coeficiente de Joule μ_J es definido como $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$. demuestre que

$$\mu_J C_V = p - \frac{\alpha T}{\kappa_T}$$

27) Evalúe π_T para un gas de Dieterici. Justifique la forma de la expresión obtenida. Para un gas de Dieterici:

$$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$$

28) En lugar de suponer que el volumen de una fase condensada es constante cuando la presión es aplicada, suponga que solamente que la compresibilidad es constante. Demuestre que, cuando la presión es cambiada en forma isotérmica por Δp , G cambia a:

$$G' = G + V_m \Delta p \left(1 - \frac{1}{2} \kappa_T \Delta p\right)$$

Obtenga el error que se comete cuando consideramos un sólido como incompresible aplicando esta expresión para la compresión de cobre cuando $\Delta p = 500 \text{ atm}$. (Para cobre a 25 °C, $\kappa_T = 0,8 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ y $\rho = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$.)

29) Derive una expresión para la Energía de Gibbs de reacción ΔG_r° a una temperatura T' , en términos de su valor ΔG_r° a T utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz, y (a) suponiendo que ΔH_r° no varía con la temperatura, (b) suponiendo en su lugar que $\Delta C_{p,r}^\circ$ no varía con la temperatura y utilizando la ley de Kirchhoff.

30) La compresibilidad adiabática, κ_S , es definida como κ_T pero a entropía constante. Demuestre que para un gas perfecto p y $\kappa_S = 1$ (donde γ es la relación de capacidades caloríficas).

31) Demuestre que, si S es considerada como una función de T y V , entonces:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Calcule la energía que debe ser transferida como calor a un gas de van der Waals que se expande reversible e isotéricamente desde V_i hasta V_f .

32) Suponga que S es considerada como una función de p y T . Demuestre que:

$$TdS = C_p \Delta T - \alpha TV dp$$

A continuación demuestre que cuando la presión sobre un líquido o sólido incompresible es aumentada en Δp , la energía transferida como calor es igual a $-\alpha TV\Delta p$. Evalúe q cuando la presión actuando sobre 100 cm^3 de mercurio a 0°C es aumentada en $1,0 \text{ kbar}$. ($\alpha = 1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

33) El volumen de un polímero recientemente sintetizado se encontró que depende exponencialmente en la presión como $V = V_0 e^{-p/p^*}$ donde p es el exceso de presión y p^* es una constante. Deduzca la expresión para la energía de Gibbs del polímero como una función del exceso de presión. ¿Cuál es la dirección natural del cambio del material comprimido cuando la presión es retirada?

34) Encuentre una expresión para el coeficiente de fugacidad de un gas que obedece la ecuación de estado

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}$$

Utilice la expresión resultante para estimar la fugacidad del argón a $1,00 \text{ atm}$ a 100 K utilizando $B = -21,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $C = 1054 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$.

35) Derive una expresión para el coeficiente de fugacidad de un gas que obedezca la ecuación de estado

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}$$

y grafique ϕ contra $4pB/R$.

Datos

Constante de los gases

$$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Factores de conversión.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; 1 \text{ torr} = 133,322 \text{ Pa}; 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

Prefijos SI

$$10^{-1} \quad \text{deci} \quad \text{d}$$

10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10	deca	da
10^2	hecto	h
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T

Ecuaciones

Ecuación fundamental

$$dU = TdS - pdV$$

Relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Propiedades de la energía de Gibbs.

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Dependencia con la presión de la energía de Gibbs.

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Potencial químico

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$$

Para un gas perfecto

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

Para una sustancia J

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$

Ecuación fundamental de la termodinámica química

$$dG = Vdp - SdT + \sum_J \mu_J dn_J$$

Fugacidad.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{f}{p^\circ} \right)$$

Relación entre fugacidad y presión.

$$f = \phi p$$

Respuestas:

1. $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\alpha V$
2. -3.8 kJ
3. -36,5 J K⁻¹
4. 0,89 g cm⁻³
5. 15,7 atm; +8,25 kJ.
6. +7,3 kJ mol⁻¹.
7. -0,55 kJ mol⁻¹.
8. -2,63 × 10⁻⁸ Pa⁻¹; 0,88.
9. +10 kJ.
10. +11 kJ mol⁻¹.
11. $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$.
12. $V = (RT/p)(1 + B'p/RT + C'p^2/RT + D'p^3/RT)$.
13. $(\partial S/\partial V)_T = R/(V_m - b)$; ΔS es mayor para van der Waals.
14. -501 kJ mol⁻¹.
15. (a) +7 kJ mol⁻¹; (b) +107 kJ mol⁻¹.
16. -6 kJ mol⁻¹.
17. 73 atm.
20. $(\partial p/\partial S)_V = \alpha T/\kappa_T C_V$.
22. (a) $(\partial H/\partial p)_T = 0$; (b) $(\partial H/\partial p)_T = \{nb - (2na/RT)\lambda^2\}/\{1 - (2na/RTV)\lambda^2\}$; $\lambda = 1 - b/V_m \approx -8,3 \text{ J atm}^{-1}$; -8 J.
24. (a) 3,0 × 10⁻³ atm; (b) 0,30 atm.
25. (b) $(\partial C_V/\partial V)_T = (RT/V_m^2)(\partial^2(BT)/\partial T^2)$.
27. $\pi_T = ap/RTV_m$.
28. 0,02 %.
29. (a) $\Delta G'_r = \tau \Delta G_r + (1 - \tau) \Delta H_r$; (b) $\Delta G'_r = \tau \Delta G_r + (1 - \tau) (\Delta H_r - T \Delta C_{p,r}) - T' \Delta C_p \ln \tau$; $\pi = T'/T$.
31. $q_{\text{rev}} = nRT \ln \{(V_f - n_b)/(V_i - nb)\}$.
32. -0,50 kJ.
33. $G' = G + p^* V_0 (1 - e^{-p/p^*})$; expansión.
34. $\ln \phi = Bp/RT + (C - B^2)p^2/2R^2T^2 + \dots$; 0,999 atm.
35. $\phi = 2 e^{\lambda^{-1}/(1 + \lambda^{1/2})}$; $\lambda = 1 + 4pB/R$.



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química

Problemas de Funciones de Estado

Considere que todos los gases son perfectos y que todos los datos están referidos a 298,15 K a menos que se establezca lo contrario.

1. Demuestre que las siguientes funciones tienen diferenciales exactas:

- $x^2y + 3y^2$,
- $x \cos xy$
- $x^3y^2 + 3y^2$
- $t(t + e^s) + s$

2. Dado que $z = ax^2y^3$, encuentre dz .

3. (a) ¿Cuál es la diferencial total de $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$?

(b) Demuestre que $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ para esta función.

4. Considere $z = xy - y + \ln x + 2$. Encuentre dz y demuestre que es exacta.

5. Expresé $(\partial C_V / \partial V)_T$ como una segunda derivada de U y encuentre su relación con $(\partial U / \partial V)_T$. A partir de esta relación demuestre que $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ para los gases perfectos.

6. Por diferenciación directa de $H = U + pV$ obtenga una relación entre $(\partial H / \partial U)_p$ y $(\partial U / \partial V)_p$. Confirme que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_p = 1 + p\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p$$

expresando $(\partial H / \partial U)_p$ como la razón de dos derivadas con respecto al volumen y utilizando entonces la definición de entalpía.

7. Escribe una expresión para dV dado que V es una función de p y de T . Deduzca una expresión para $d \ln V$ en términos del coeficiente de expansión y la compresibilidad isotérmica.

8. La energía interna de un gas perfecto monoatómico relativa a su energía interna a $T = 0$ es $3/2 nRT$. Calcule $(\partial U / \partial V)_T$ y $(\partial H / \partial V)_T$ para el gas.

9. El coeficiente de expansión térmica α es

definido de acuerdo a la expresión $\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_p$ y el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ_T es definido como $\kappa_T = -1/V(\partial V / \partial p)_T$. Empezando por la expresión para el diferencial total dV en términos de T y p , (a) Demuestre que $(\partial p / \partial T)_V = \alpha / \kappa_T$. (b) Evalúe α y κ_T para un gas perfecto.

10. Cuando un cierto freón utilizado en refrigeración fue expandido desde una presión inicial de 32 atm y 0 °C a una presión final 1,0 atm, la temperatura cayó en 22 K. Calcule el coeficiente de Joule Thompson μ a 0 °C, suponiendo que permanece constante sobre este rango de temperatura.

11. Para un gas de van der Waals, $(\partial U / \partial V)_T = \pi_T = a/V_m^2$. Calcule ΔU_m para la expansión isotérmica reversible de argón desde un volumen inicial de 1,00 L a 22,1 L a 298 K. ¿Cuáles son los valores de q y w ?

12. El volumen de 1,00 g de un cierto líquido varía con la temperatura como:

$$V = V' \left\{ 0,75 + 3,9 \times 10^{-4} (T/K) + 1,48 \times 10^{-6} (T/K)^2 \right\}$$

donde V' es su volumen a 300 K. Dado que su densidad a 300 K es 0,875 g cm⁻³, calcule el coeficiente de expansión, α , a 320 K.

13. La compresibilidad isotérmica del cobre a 293 K es $7,35 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$. Calcule la presión que debe ser aplicada para aumentar su densidad en un 0,08 por ciento.

14. Dado que $\mu = 0,25 \text{ K atm}^{-1}$ para el nitrógeno, calcule el valor de su coeficiente de Joule Thompson. Calcule la energía que debe ser suministrada como calor para mantener la temperatura constante cuando 15,0 moles de N₂ fluyen a través de una restricción en un experimento de Joule Thompson y la caída de presión es de 75 atm.

15. Una muestra de 4,0 moles de O_2 es confinada originalmente en 20 L a 270 K y sufre entonces expansión adiabática contra una presión constante de 600 torr hasta que el volumen es triplicado. Calcule q , w , ΔT , ΔU y ΔH . (La presión final del gas no es necesariamente 600 torr).

16. Una muestra de 3,0 moles de gas a 200 K y 2,00 atm es comprimida adiabática y reversiblemente hasta que la temperatura alcanza 250 K. Dado que su capacidad calorífica molar a volumen constante es $27,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcule q , w , ΔU , ΔH y la presión y volumen final.

17. Una muestra de un mol de gas perfecto con $C_p = 20,8 \text{ J K}^{-1}$ está inicialmente a 3,25 atm y 310 K. El sufre expansión adiabática reversible hasta que su presión alcanza 2,50 atm. Calcule el volumen final y la temperatura y el trabajo realizado.

18. Calcúlense los cambios en el volumen que tienen lugar cuando bloques de 1 cm^3 de (a) mercurio, (b) diamante, son calentados 5 K a temperatura ambiente. Utilice $\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1}) = 1,82$ y 0,030 para mercurio y diamante respectivamente.

19. Cuando se diseña un refrigerador, hay que saber cuál es la caída de temperatura obtenida mediante una expansión adiabática del fluido refrigerante. El valor de μ para un tipo de freón es de alrededor de $1,2 \text{ K atm}^{-1}$. ¿Qué caída de presión habrá de provocarse para lograr un descenso de 5 K en la temperatura del fluido circulante?

20. Considérese un sistema que consiste en 2,0 moles de una muestra de dióxido de carbono a temperatura ambiente (considerado como un gas perfecto a este nivel), confinada en un cilindro de 10 cm^2 de sección transversal y a una presión de 10 atm. Se le permite la expansión adiabática en contra de una presión de 1,0 atm. Durante la expansión, el pistón es empujado 200 cm. Determine los valores de w , q , ΔU , ΔH y ΔT para la expansión.

21. Se mantienen 65,0 g de xenón en un recipiente a 2,00 atm y temperatura ambiente y entonces se le permite expandirse en forma adiabática: (a) reversiblemente a 1 atm y (b) contra 1,00 atm de presión. Si la temperatura inicial es de 298 K, ¿cuál será la temperatura final en cada caso?

22. La compresibilidad isotérmica del plomo es $2,3 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$. Expresé esto en Pa^{-1} . Un cubo de

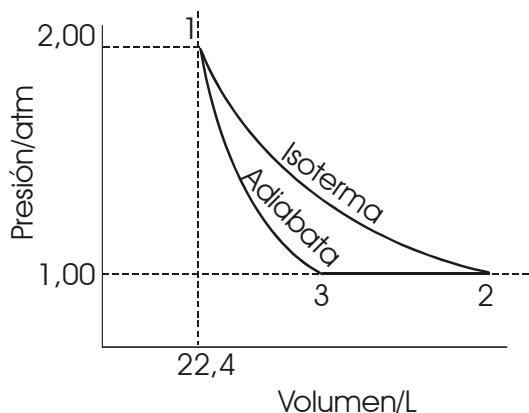
plomo de 10 cm de lado ha de incorporarse a la quilla de una cámara de TV submarina y los diseñadores necesitaban conocer los esfuerzos sobre el equipo. ¿Qué cambio de volumen sufrirá dicho cubo en el fondo del mar a una profundidad de 1000 m? Suponga la densidad media del agua marina $\rho \approx 1,03 \text{ g cm}^{-3}$. Ya que el coeficiente de expansión del plomo es $8,61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y que la temperatura donde la cámara opera es $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, calcule el volumen del bloque tomando en cuenta la temperatura del bloque.

23. ¿Cuánto cambia (a) la energía interna, (b) la entalpía, cuando a 1 mol de agua se le aumenta su temperatura en 10 K, a presión ambiente? Explique la diferencia entre las dos cantidades. Para el agua $C_{p,m} = 75,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\alpha = 2,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\rho = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

24. La capacidad calorífica de un gas a volumen constante puede ser medida observando la disminución en temperatura cuando el se expande adiabática y reversiblemente. Si la disminución en presión es medida también podemos usarla para inferir el valor de γ (la razón de las capacidades caloríficas, C_p/C_v) y combinando ambos valores obtener la capacidad calorífica a p constante. Una muestra de 1 mol de fluoruro de carbono se expandió adiabática y reversiblemente hasta duplicar su volumen. En la expansión la temperatura bajó desde 298,15 K hasta 248,44 K y su presión cayó desde 1522,2 torr hasta 613,85 torr. Tras suponer comportamiento ideal en el gas, calcule el valor de $C_{p,m}$.

25. Una muestra que consiste de 1,00 mol de un gas de van der Waals es comprimida desde 20,0 L hasta 10,01 L a 300 K. En el proceso se llevan a cabo 20,2 kJ de trabajo sobre el gas. Dado que $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$; con $C_{p,m} = 38,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $a = 3,60 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,044 \text{ L mol}^{-1}$, calcule ΔH para el proceso.

26. Un mol de un gas ideal, para el cual $C_{p,m} = 5/2 R$ es llevado a través del ciclo mostrado en la figura a continuación. (a) calcule el volumen de los estados 2 y 3 y la temperatura de los estados 1, 2 y 3 (b) Calcule ΔU y ΔH para cada paso, tomando los pasos $1 \rightarrow 2$ y $3 \rightarrow 4$ como reversibles. Muestre sus resultados en una tabla.



$$C_p - C_V = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

Evalúe $C_p - C_V$ para un gas perfecto.

27. Una muestra de 1,00 moles de gas perfecto a 1,00 atm y 298 K con $C_{p,m} = 7/2 R$ es llevada a través del siguiente ciclo: (a) Calentamiento a volumen constante hasta duplicar su temperatura inicial. (b) Expansión adiabática reversible de regreso a su temperatura inicial. (c) Compresión isotérmica reversible hasta alcanzar de nuevo 1,00 atm. Calcule q , w , ΔU y ΔH para cada paso y para el ciclo.

28. Determine γ (la razón de capacidades caloríficas) para xenón, a 100 °C y 1,00 atm de presión, suponiendo que es un gas de van der Waals.

29. Determine si $dz = xydx + xydy$ es exacta, integrándola alrededor de una curva cerrada formada por los caminos $y = x$ y $y = x^2$ entre los puntos (0,0) y (1,1).

30. Decida si $dq = (RT/p) dp - R dT$ es exacta. Luego determine si la multiplicación por dq por $1/T$ es exacta. Comente acerca de la significancia de los resultados.

31. Obtenga la diferencial total de la función $w = xy + yz + xz$. Demuestre que dw es exacta integrando entre los puntos (0,0,0) y (1,1,1) a lo largo de dos caminos diferentes: (1) $z = y = x$ y (2) $z = y = x^2$.

32. Derive la relación $C_V = - (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_U$ a partir de la expresión para la diferencial total de $U(T, V)$.

33. Partiendo de la expresión para la diferencial total de $H(T, p)$, exprese $(\partial H / \partial p)_T$ en términos de C_p y el coeficiente de Joule Thomson μ .

34. Partiendo de la expresión $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V \times (\partial V / \partial T)_p$, utilice las relaciones apropiadas entre derivadas parciales y demuestre que:

35. A partir del análisis del experimento de expansión libre de Joule, demuestre que es posible calcular el cambio en energía interna de un gas perfecto para cualquier proceso, conociendo únicamente C_V y ΔT .

36. Considerando un ciclo adecuado que involucra un gas perfecto, demuestre que dq es una diferencial inexacta y que, por lo tanto, el calor no es una función de estado.

37. Utilice el hecho de que $\pi_r = a/V_m^2$ para un gas de van der Waals para demostrar que $\mu_{C_{p,m}} = (2a/RT) = b$ utilizando la definición de μ y las relaciones entre derivadas parciales apropiadas. (Utilice la aproximación $pV_m = RT$ cuando sea justificable hacerlo).

38. Obtenga la expresión para la diferencial total dp para un gas de van der Waals en términos de dT y dV . Obtenga además $(dV/dT)_p$. Demuestre que dp es una diferencial exacta integrándola desde (T_1, V_1) a (T_2, V_2) a lo largo de dos caminos diferentes (1) $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ y (2) $(T_1, V_1) \rightarrow (T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_2)$.

39. Considere el nitrógeno como un gas de van der Waals con $a = 1,290 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ y $b = 0,03913 \text{ L mol}^{-1}$, y calcule ΔH_m cuando la presión sobre el gas se disminuye desde 500 atm a 1,00 atm a 300 K. Para un gas de van der Waals, $\mu \approx \{(2a/RT) - b\} / C_{p,m}$. Suponga $C_{p,m} = 7/2R$.

40. La presión de una cantidad dada de gas de van der Waals depende de T y V . Encuentre una expresión para dp en términos de dT y dV .

41. Arregle la ecuación de estado de van der Waals. Para obtener una expresión de T en función de p y V (con n constante). Calcule $(\partial T / \partial p)_V$ y confirme la relación $(\partial T / \partial p)_V = 1 / (\partial p / \partial T)_V$. Posteriormente prosiga confirmando la relación de cadena de Euler.

42. Calcule la compresibilidad isotérmica κ , y el coeficiente de expansión isobárica α , de un gas de van der Waals. Demuestre, a partir de la relación de cadena de Euler, que

$$\kappa_T R = \alpha (V_m - b).$$

43. El coeficiente de Joule-Thomson. μ ,

puede determinarse a partir de la expresión

$$\mu C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V$$

Obtenga una expresión para el valor de μ en términos de los parámetros de un gas de van der Waals a y b , y exprese la en términos de las variables reducidas. Evalúe μ a 25°C y 1,0 atm de presión, cuando el volumen molar del gas es 24,6 L mol⁻¹. Use la expresión obtenida para derivar una fórmula para la temperatura de inversión de un gas de van der Waals en términos de sus variables reducidas y evalúela para el xenón.

44. La ecuación termodinámica de estado es $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$. Derive, a partir de ella y las relaciones entre derivadas parciales su compañera:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

45. Demuestre que, para un gas de van der Waals:

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \lambda R \quad \text{con} \quad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r^2 - 1)^2}{4V_r^3 T_r};$$

y determine el valor de la diferencia para xenón a temperatura ambiente y 10 atm.

46. Demuestre que el valor de $dH = Vdp$, y evalúe la integral para la expansión adiabática reversible de un gas perfecto.

47. La velocidad del sonido en un gas está relacionada con el coeficiente de capacidades caloríficas y por medio de $c_s = \sqrt{\gamma RT / M_m}$, donde M_m es la masa molar. Demuestre que esto puede escribirse como $c_s = \sqrt{\gamma p / \rho}$, donde p es la presión y ρ la densidad. Calcule la velocidad del sonido en argón a 25 °C.

Datos

Constante de los gases

$$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Factores de conversión.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; 1 \text{ torr} = 133,322 \text{ Pa}; 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}.$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

Prefijos SI

10 ⁻¹	deci	d
10 ⁻²	centi	c
10 ⁻³	mili	m
10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁻⁹	nano	n
10 ⁻¹²	pico	p
10	deca	da
10 ²	hecto	h
10 ³	kilo	k
10 ⁶	mega	M
10 ⁹	giga	G
10 ¹²	tera	T

Ecuaciones

Cambios de energía interna:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT;$$

Capacidad calorífica a volumen constante.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Coefficiente de compresibilidad isotérmica

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Cambios de energía interna

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

Coefficiente de expansión:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dependencia de la energía interna con la temperatura a presión constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \alpha \pi_T V + C_V$$

Compresibilidad isotérmica.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Coefficiente Joule Thompson:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \mu_T$$

Coefficiente de Joule Thompson isotérmico:

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T$$

Relación Termodinámica entre C_p y C_V

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}$$

Trabajo durante la expansión adiabática de un gas perfecto:

$$w = \int_i^f C_V dT$$

Expansión adiabática reversible de un gas perfecto:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c ; \text{ donde } c = C_{V,m}/R.$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma ; \text{ donde } \gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$$

Respuestas

2. $dz = 2axy^3 dx + 3ax^2y^2 dy.$
3. (a) $dz = (2x - 2y + 2)dx + (4y - 2x - 4)dy.$
4. $dz = (y + 1/x) dx + (x - 1) dy.$
5. $(\partial C_V/\partial V)_T = (\partial(\partial U/\partial V)_T/\partial T)_V.$
6. $(\partial H/\partial U)_p = 1 + p(\partial V/\partial U)_p.$
7. $dV = (\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT;$
 $d \ln V = -\kappa_T dp + \alpha dT.$
8. 0,0.
9. (b) $\alpha = 1/T; \kappa_T = 1/p.$
10. $0,71 \text{ K atm}^{-1}.$
11. $\Delta U_m = + 135 \text{ J mol}^{-1}; q = + 8,05 \text{ kJ};$
 $w = - 7,91 \text{ kJ}.$
12. $1,31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$
13. $1 \times 10^3 \text{ atm}.$
14. $- 7,2 \text{ J atm}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 8,1 \text{ kJ}.$
15. $w = 3,2 \text{ kJ}; q = 0; \Delta T = - 38 \text{ K};$
 $\Delta U = - 3,2 \text{ kJ}; \Delta H = - 4,5 \text{ kJ}.$
16. $w = + 4,1 \text{ kJ}; q = 0; \Delta U = + 4,1 \text{ kJ};$
 $\Delta H = + 5,4 \text{ kJ}; p_f = 5,2 \text{ atm}; V_f = 11,8 \text{ L}.$
17. $9,4 \text{ L}; 288 \text{ K}; - 0,46 \text{ kJ}.$
18. (a) $+ 0,9 \text{ mm}^3;$ (b) $+ 0,02 \text{ mm}^3.$
19. $- 4,2 \text{ atm}.$
20. $w = - 1,6 \text{ kJ}; q = 0; \Delta U = - 1,6 \text{ kJ};$
 $\Delta H = - 2,1 \text{ kJ}; \Delta T = - 28 \text{ K}.$
21. (a) $226 \text{ K};$ (b) $238 \text{ K}.$
22. $- 0,23 \text{ cm}^3; - 2,8 \text{ cm}^3.$
23. (a) $+ 0,75 \text{ kJ mol}^{-1};$ (b) $+ 0,75 \text{ kJ mol}^{-1}.$
24. $41,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$
25. $- 30,5 \text{ J mol}^{-1}.$
26. $T_1 = T_2 = 546,3 \text{ K}; V_2 = 44,83 \text{ L};$
 $V_3 = 33,97 \text{ L}; T_3 = 414,0 \text{ K};$
Paso 1 \rightarrow 2: $w = - 3148 \text{ J}; q = + 3148 \text{ J};$
 $\Delta U = 0; \Delta H = 0.$
Paso 2 \rightarrow 3: $w = + 1100 \text{ J}; q = - 2750 \text{ J};$
 $\Delta U = - 1650 \text{ J}; \Delta H = - 2750 \text{ J}.$
Paso 3 \rightarrow 1: $w = + 1650 \text{ J}; q = 0;$
 $\Delta U = + 1650 \text{ J}; \Delta H = + 2750 \text{ J}.$
27. (a) $w = 0; q = + 6,19 \text{ kJ};$
 $\Delta U = + 6,19 \text{ kJ}; \Delta H = + 8,67 \text{ kJ}.$
(b) $w = - 6,19 \text{ kJ}; q = 0;$
 $\Delta U = - 6,19 \text{ kJ}; \Delta H = + 8,67 \text{ kJ}.$
(c) $w = + 4,29 \text{ kJ}; q = - 4,29 \text{ kJ};$
 $\Delta U = 0; \Delta H = 0.$
Ciclo: $w = - 1,90 \text{ kJ}; q = + 1,90 \text{ kJ};$
 $\Delta U = 0; \Delta H = 0.$
28. 1,67.
29. No es exacta.
30. No es exacta; dq/T es exacta.
31. $dw = (y + z) dx + (x + z) dy + (x + y) dz.$
33. $(\partial H/\partial p)_T = -\mu C_p.$
34. $C_{p,m} - C_{V,m} = nR.$
38. $dp = \{R/(V_m - b)\} dT$
 $+ \{2a/V_m^3 - RT/(V_m - b)^2\} dV_m.$
39. $+ 3,73 \text{ kJ}.$
40. $dp = \{a(V_m - b)/V_m^3 - p\} dV_m/$
 $(V_m - b) + (p + a/V_m^2) dT/T.$
41. $(\partial T/\partial p)_V = (V_m - b)/R.$
42. $\alpha = RV_m^3 (V_m - b)/$
 $\{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2\};$
 $\kappa_T = V_m^2 (V_m - b)^2/$
 $\{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2\}.$
43. $\mu C_p = (1 - b\zeta/V_m) V/(\zeta - 1);$
 $\zeta = RTV_m^3/2a(V_m - b)^2;$
 $1,46 \text{ K atm}^{-1};$
 $T_1 = (27/4) T_c(1 - b/V_m)^2; 2021 \text{ K}.$
45. $9,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$
46. $\Delta H = C_p (T_f - T_i).$
47. $322 \text{ m s}^{-1}.$



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Química
 Unidad Docente de Físico Química.

PROBLEMAS DE EQUILIBRIO QUIMICO

1) La constante de equilibrio para la isomerización del *cis*-2-buteno es $K = 2,07$ a 400 K. Calcule la energía de Gibbs de reacción estándar.

2) La energía de Gibbs de reacción estándar de la isomerización del *cis*-2-penteno a *trans*-2-penteno a 400 K es $-3,67 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule la constante de equilibrio para la isomerización.

3) A 2257 K y 1,00 atm de presión total, el agua esta disociada en el equilibrio en un 1,77 por ciento a través de la reacción $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Calcule (a) K , (b) ΔG_r° , y (c) ΔG_r a esta temperatura.

4) El tetraóxido de Dinitrógeno está disociado en un 14,86 % a 25 °C y 1,00 bar en el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$. Calcule (a) K , (b) ΔG_r° , (c) K a 2000 °C dado que $\Delta H_r^\circ = +57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ en todo el rango de temperatura.

5) Calcule la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio a (a) 298 K y (b) 400 K para la reacción $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Suponga que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura. $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394,36 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{PbO}, \text{s, rojo}) = -188,93 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -137,17 \text{ kJ mol}^{-1}$. $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{PbO}, \text{s, rojo}) = -218,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1}$

6) En la reacción $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{D}$ en fase gaseosa, se encontró que, cuando 1,0 mol de A, 2,00 moles de B y 1,00 mol de D, fueron mezclados y se permitieron que alcanzaran el equilibrio a 25 °C, la mezcla resultante contenía 0,90 moles de C a una presión total de 1,00 bar. Calcule (a) las fracciones molares de cada especie en el equilibrio, (b) K_x , (c) K , y (d) ΔG_r° .

7) La entalpía de reacción estándar de $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ es $+224 \text{ kJ mol}^{-1}$ y se mantiene constante (aproximadamente) desde 920 K hasta 1280 K. La energía de Gibbs de reacción estándar es $+33 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 1280 K. Estime la temperatura a la cual la constante de equilibrio se hace mayor que 1.

8) La constante de equilibrio de la reacción $2\text{CH}_3\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ se encuentra al ajustar la expresión:

$$\ln K = -1,04 - \frac{1088}{(T/\text{K})} + \frac{1,51 \times 10^5}{(T/\text{K})^2}$$

entre 300 K y 600 K. Calcule la entalpía de reacción estándar y la entropía de reacción estándar a 400 K.

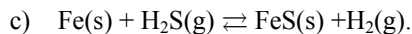
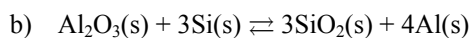
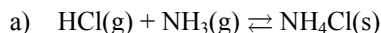
9) La energía de Gibbs de reacción estándar de la isomerización del borneol ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) a isoborneol en la fase gaseosa a 503 K es $+9,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule la energía de reacción de Gibbs en una mezcla consistiendo de 0,15 moles de borneol y 0,30 moles de isoborneol cuando la presión total es 600 Torr.

10) La presión en el equilibrio para el hidrógeno sobre uranio e hidruro de uranio, UH_3 , a 500 K es 1,04 Torr. Calcule la energía de Gibbs de formación estándar del $\text{UH}_3(\text{s})$ a 500 K.

11) Calcule el cambio porcentual en la constante de equilibrio K_x de la reacción $\text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ cuando la presión total es aumentada desde 1,0 bar hasta 2,0 bar a temperatura constante.

12) La constante de equilibrio para la isomerización en fase gaseosa del borneol a isoborneol a 503 K es 0,106. Una mezcla de 7,50 g de borneol y 14,0 g de isoborneol en un recipiente de 5,0 L es calentada a 503 K y se deja que alcance el equilibrio. Calcule las fracciones molares de las dos sustancias en el equilibrio.

13) Cuales de las siguientes reacciones tienen una $K > 1$ a 298 K.



$\Delta G_f^\circ(\text{HCl}, \text{g}) = -95,30 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -202,87 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = -1582,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2, \text{s}) = -856,64 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -33,56 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{FeS}, \text{s}) = -100,4 \text{ kJ mol}^{-1}$;

14) ¿Cuáles de los equilibrios del ejercicio 13) son favorecidos en el sentido de un aumento en K

cuando aumentamos la temperatura a presión constante?

15) ¿Cuál es la entalpía de reacción estándar de una reacción para la cual la constante de equilibrio es (a) doblada, (b) reducida a la mitad cuando la temperatura es aumentada desde 298K hasta 308 K?

16) La energía de Gibbs de formación estándar de $\text{NH}_3(\text{g})$ es $-16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la energía de Gibbs de reacción cuando las presiones parciales del N_2 , H_2 y NH_3 (tratados como gases perfectos) son 3,0 bar, 1,0 bar y 4,0 bar respectivamente? ¿Cuál es la dirección espontánea en este caso?

17) La presión de vapor para la disociación de NH_4Cl a 427 °C es 608 kPa pero a 459 °C se ha elevado a 1115 kPa. Calcule (a) la constante de equilibrio, (b) la energía de Gibbs de reacción estándar, (c) la entalpía estándar, (d) la entropía estándar de disociación, todos a 427 °C. Suponga que el vapor se comporta como un gas perfecto y que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura en el rango dado.

18) Calcule:

- La temperatura a la cual CaCO_3 (calcita) se descompone.
- La temperatura a la cual $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sufre deshidratación.

19) En el punto donde las concentraciones de ácido y base en el equilibrio son iguales (punto a medio camino en la titulación), en la titulación de un ácido débil con una base fuerte el pH fue medida como 5,40. (a) ¿Cuál es la constante ácida y el pKa del ácido? (b) ¿Cuál es el pH de una disolución que es 0,015 M en el ácido?

20) Calcule el pH de:

- 0,10 M $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac})$
- 0,10 M NaCH_3CO_2 .
- 0,100 M. CH_3COOH .

21) Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 25,0 mL de una solución 0,100 M de ácido láctico con una solución 0,150 M en $\text{NaOH}(\text{ac})$.

22) La constante de equilibrio para la reacción $\text{I}_2(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$ es 0,164 a 25 °C. (a) Calcule el ΔG_r° para esta reacción (b) Bromo gaseoso es introducido dentro de un recipiente con un exceso de yodo sólido. La presión y temperatura son mantenidas a 0,164 atm y 25 °C. Encuentre la presión parcial de $\text{IBr}(\text{g})$ en el equilibrio. Suponga que la presión de vapor de yodo es insignificante

(c) Considere que el yodo sólido tiene una presión de vapor medible a 25 °C. En este caso, ¿cómo debería ser modificado el cálculo?

23) Considere la descomposición del metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, en los elementos $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{C}(\text{s}, \text{grafito})$. (a) Dado que $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ y que $\Delta S_r^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -80,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K, calcule el valor de la constante de equilibrio a 298 K. (b) Suponga que ΔH_r° es independiente de la temperatura, calcule K a 50 °C. (c) Calcule el grado de disociación α de metano a 25 °C y una presión total de 0,010 bar. (d) Sin hacer ningún cálculo numérico, explique como el grado de disociación para esta reacción cambiará en la medida que la presión y la temperatura varían.

24) La presión en el equilibrio de H_2 sobre $\text{U}(\text{s})$ y $\text{UH}_3(\text{s})$ entre 450 K y 715 K ajusta la expresión

$$\ln(p/\text{Pa}) = 69,32 - \frac{14,64 \times 10^3 \text{ K}}{T} - 5,65 \ln(T/\text{K})$$

Encuentre una expresión para la entalpía de formación estándar del $\text{UH}_3(\text{s})$ y a partir de ella calcule ΔC_p .

25) El grado de disociación α de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ a altas temperaturas y presión total de 1 bar se encontró que varía con la temperatura como sigue:

T/K	1395	1443	1498
$\alpha/10^{-4}$	1,44	2,50	4,71

Suponiendo que ΔH_r° es constante en este rango de temperatura, calcule K , ΔG_r° , ΔH_r° , y ΔS_r° . Haga cualquier aproximación justificable.

26) Se evaporó Acido Acético en un recipiente de volumen 21,45 cm^3 a 437 K y a una presión externa de 764,3 Torr, luego el recipiente fue sellado. La masa de ácido presente en el recipiente sellado fue de 0,0519 g. El experimento se repitió en el mismo recipiente pero a 471 K y se encontró que 0,0380 g de ácido acético estuvo presente. Calcule la constante de equilibrio para la dimerización del ácido en el vapor y la entalpía de vaporización.

27) La disociación de I_2 puede ser monitoreado a través de la medida de la presión total. A continuación se presentan tres conjuntos de resultados:

T/K	973	1073	1173
100 p/atm	6,244	7,500	9,181
$10^4 n_1$	2,4709	2,4555	2,4366

donde n_1 es la cantidad de átomos de I en la mezcla, la cual ocupa 342,68 cm^3 . Calcule las constantes de equilibrio de la disociación y la entalpía de disociación estándar a la temperatura media.

Respuestas

1. $-2,42 \text{ kJ mol}^{-1}$.
2. 3,01.
3. (a) $2,85 \times 10^{-6}$; (b) $+240 \text{ kJ mol}^{-1}$; (c) 0.
4. (a) 0,1411; (b) $+4,855 \text{ kJ mol}^{-1}$; (c) 14,556.
5. (a) $-68,36 \text{ kJ mol}^{-1}$; $9,6 \times 10^{11}$; (b) $-69,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $1,3 \times 10^9$.
6. (a) 0,087 (A); 0,370 (B); 0,196 (C); 0,348 (D); (b) 0,33; (c) 0,33; (d) $+2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
7. 1500 K.
8. $+2,77 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-16,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
9. $+12,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
10. $-4,01 \text{ kJ mol}^{-1}$.
11. 50 %.
12. 0,0904 y 0,096.
13. (a,c)
14. (b).
15. (a) $+53,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) $-53,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
16. $-14,38 \text{ kJ mol}^{-1}$; formación de producto.
17. a) 9,24; 31,08; (b) $-12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; (c) $+161 \text{ kJ mol}^{-1}$; (d) $+248 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
18. (a) 1110 K; (b) 397 K.
19. (a) 5,40; (b) 3,61.
20. (a) 5,13; (b) 8,88; (c) 2,88..
21. 8,3.
22. (a) $+4,48 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) 0,101 atm.
23. (a) $1,24 \times 10^{-9}$; (b) $1,29 \times 10^{-8}$; (c) $1,8 \times 10^{-4}$.
24. $-(2,196 \times 10^4 \text{ K} - 8,84 \text{ T})\text{R}$; 8,48 R.
25. $\Delta G_r^\circ(T)/(\text{kJ mol}^{-1}) = 78 - 0,161 (T/\text{K})$.
26. 5,71 ; -103 kJ mol^{-1} .
27. $1,800 \times 10^{-3}$ (a 973 K); $1,109 \times 10^{-2}$ (a 1073 K); $4,848 \times 10^{-2}$ (a 1173 K); $+158 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Química
 Unidad Docente de Físico Química.

PROBLEMAS DE DIAGRAMAS DE FASE

1. A 90 °C, la presión de vapor del tolueno es 400 torr y la del o-xileno es 150 torr. ¿Cuál es la composición de la mezcla del líquido que ebulle a 90 °C cuando la presión es de 0,50 atm? ¿Cuál es la presión del vapor producido?

2. La presión del vapor de un líquido puro A a 300 K es 575 torr y la del líquido puro B es 390 torr. Estos dos compuestos forman mezclas líquidas y gaseosas ideales. Considere la composición de equilibrio de una mezcla en la cual la fracción molar A en el vapor es 0,350. Calcule la presión total del vapor y la composición de la mezcla líquida.

3. Se ha encontrado que el punto de ebullición de una solución de A y B con fracción molar de A, $x_A = 0,6589$, es 88 °C. a esta temperatura las presiones de A y B puro son 957 y 379,5 torr, respectivamente. (a) ¿Es esta una solución ideal? (b) ¿Cuál es la composición inicial del vapor sobre la solución?

4. El Diblorometano, (de), tiene una presión de vapor puro, $p_{de}^* = 172$ torr a 358 K y el dibromopropeno, (dp), $p_{dp}^* = 128$ torr a 358 K forman una solución casi ideal. Cuando el sistema es completamente líquido, si $z_{de} = 0,60$; ¿cuál es (a) p_{total} , (b) la composición del vapor?

5. Benceno y tolueno forman una solución casi ideal. A 20 °C las presiones de vapor del benceno y tolueno puros son: 74 torr y 22 torr, respectivamente. Una solución consistente de un mol de cada componente se lleva a ebullición reduciendo la presión externa por debajo de la presión de vapor. Calcule (a) la presión a la cual la ebullición empezó, (b) la composición de cada componente en el vapor y (c) la presión de vapor cuando permanecen solamente unas cuantas gotas de líquido. Suponga que la velocidad de evaporación es lo suficientemente baja como para que la temperatura permanezca constante a 20 °C.

6. Los siguientes datos de composición/temperatura se obtuvieron para una mezcla de octano (O) y tolueno (T) a 760 torr, donde x es la fracción molar en el vapor en el equilibrio.

$\theta/^\circ\text{C}$	x_T	y_T
110,9	0,908	0,923
112,0	0,795	0,836

114,0	0,615	0,698
115,8	0,527	0,624
117,3	0,408	0,527
119,0	0,300	0,410
121,1	0,203	0,297
123,0	0,097	0,164

Los puntos de ebullición son 110,6 °C para T y 125,6 °C para O. Grafique el diagrama temperatura/composición para la mezcla. ¿Cuál es la composición del vapor en el equilibrio con el líquido de composición (a) $x_T = 0,250$ y (b) $x_O = 0,250$?

7. Establezca el número de componentes en los siguientes sistemas, (a) NaH_2PO_4 en agua en equilibrio con vapor de agua pero sin considerar el hecho de que la sal está ionizada. (b) lo mismo pero tomando en cuenta la ionización de la sal (c) AlCl_3 , en agua, señalando que ocurre la hidrólisis y precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$.

8. Los cristales azules del hidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ liberan su agua de hidratación cuando son calentados. ¿Cuántas fases y componentes están presentes cuando la sal es calentada en un recipiente inicialmente vacío?

9. El carbonato de amonio se descompone cuando se calienta (a) ¿Cuántos componentes y fases están presentes cuando la sal es calentada en un recipiente inicialmente vacío? (b) suponga ahora que algo de NH_3 adicional está también presente ¿Cuántos componentes y fases están presentes?

10. Una solución saturada de Na_2SO_4 , con un exceso del sólido, está en equilibrio con su vapor en un recipiente cerrado. (a) ¿Cuántas fases y componentes están presentes? (b) ¿Cuántos grados de libertad tiene el sistema? Identifique las variables independientes.

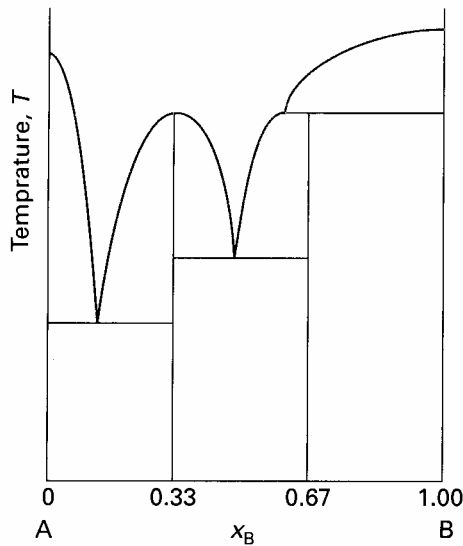
11. Ahora suponga que la solución a la que se hace referencia en el ejercicio 10 no está saturada. (a) ¿Cuántas fases y componentes están presentes? (b) ¿Cuántos grados de libertad tiene el sistema? Identifique las variables independientes.

12. En un artículo de investigación se reporta que las sustancias A y B dos fases líquidas diferentes que coexisten. La composición general es cambiada a temperatura y presión constante y también se reporta el cambio en la composición de

de cada una de las fases líquidas coexistentes. (a) ¿Estaba el sistema en equilibrio? (b) ¿Qué debería haber observado si el sistema estaba en equilibrio? Explique sus respuestas.

13. Dibuje diagramas de fase para los siguientes tipos de sistema. Etiquete cada región e intersección del diagrama, estableciendo que materiales (posiblemente compuestos o azeotropos) están presentes y si son sólidos, líquidos o gases. (a) Un componente, diagrama presión-temperatura, densidad del líquido mayor que la del sólido; (b) dos componentes, composición-temperatura, diagrama sólido-líquido, un compuesto AB que funde en forma congruente. Solubilidad sólido-sólido insignificante; (c) dos componentes, temperatura-composición, diagrama sólido-líquido, un compuesto AB que funde en forma no congruente. Solubilidad sólido-sólido insignificante; (d) dos componentes, composición-temperatura, diagrama vapor-líquido, formación de un azeotropo a composición $x_B = 0,333$, miscibilidad completa.

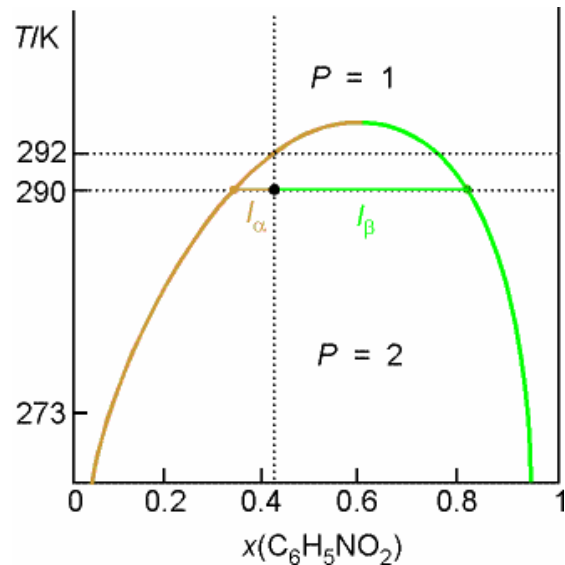
14. Etiquete las regiones del diagrama de fases en la siguiente figura. Establezca que sustancia (Si son compuestos, diga cuales son sus formulas) existe en cada región. Etiquete cada sustancia en cada región como sólido, líquido o gas.



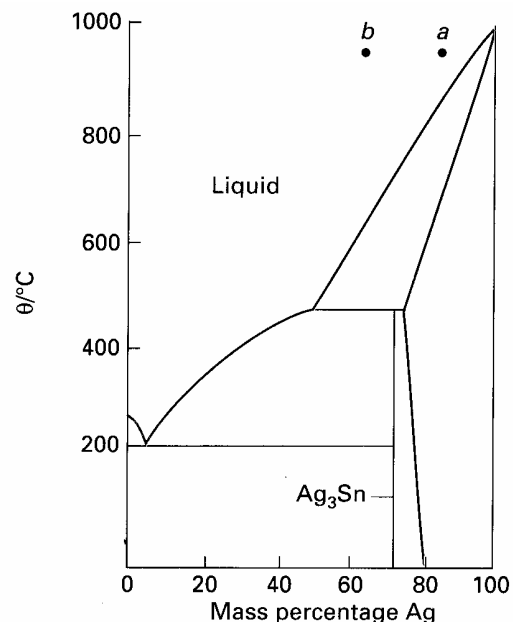
15. Eter metilético (A) y diborano, B_2H_6 , (B) forma un compuesto AB que funde en forma congruente a 133 K. El sistema exhibe dos eutécticos, uno a 25 por ciento en mol de B y 123 K, uno a 90 por ciento en mol de B y 104 K. Los puntos de fusión de A y B puros son 131 K y 110, respectivamente. Dibuje el diagrama de fase para este sistema. Suponga que la solubilidad sólido-sólido es insignificante.

16. Dibuje el diagrama de fases del sistema NH_3/N_2H_4 , dado que las dos sustancias no forman un compuesto una con la otra, que el amoníaco se congela a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y N_2H_4 congela a $+2\text{ }^\circ\text{C}$, que un eutéctico es formado cuando la fracción molar de N_2H_4 es 0,07, y que el eutéctico funde a $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

17. La siguiente figura muestra el diagrama de fases para dos líquidos parcialmente miscibles. Considere que los líquidos son (A) agua, (B) 2-metil 1-propanol. Describa lo que observaría cuando una mezcla de composición $x_B = 0,8$ es calentada, dando a cada paso el número, composición y cantidades relativas de las fases presentes.



18. La siguiente figura es el diagrama para plata y estaño.



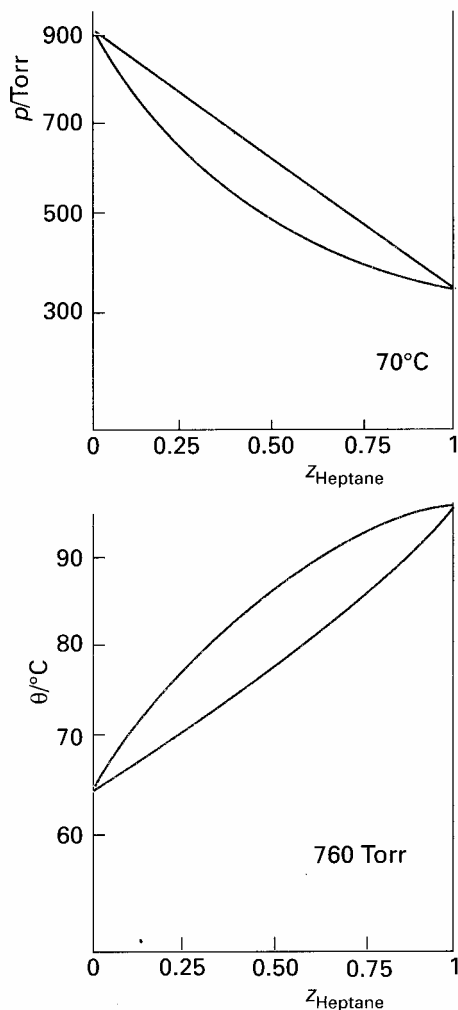
Etiquete las regiones y describa que se observara cuando los líquidos de composición a y b se enfrían a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

19. Indique sobre el diagrama de fases de la figura del problema 18 las características que señalan a una fusión no congruente. ¿Cuál es la composición de la mezcla eutéctica y a que temperatura funde?

20. Dibuje las curvas de enfriamiento para las isopletras del diagrama en el problema 18.

21. Utilice el diagrama de fase del problema 18 para establecer (a) la solubilidad de Ag en Sn a $800\text{ }^\circ\text{C}$, (b) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a $460\text{ }^\circ\text{C}$, (c) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

22. La siguiente figura muestra los diagramas de fase determinados experimentalmente para la solución casi ideal de hexano y heptano



(a) Etiquete las regiones de los diagramas para mostrar cuales fases están presentes. (b) Para una solución que contiene un mol de cada uno, hexano y heptano, estime la presión de vapor a $70\text{ }^\circ\text{C}$

cuando la vaporización ocasionada por la reducción de vapor comienza. (c) ¿Cuál es la presión de vapor de la solución a $70\text{ }^\circ\text{C}$ cuando tan solo una gota de líquido permanece? (d) Estima a partir de las figuras la fracción molar de hexano en las fases de vapor y líquida para las condiciones de la parte b. (e) ¿Cuáles son las fracciones molares para las condiciones de la parte c? (f) A $85\text{ }^\circ\text{C}$ y 760 torr , ¿Cuáles son las cantidades de sustancia en las fases líquida y vapor cuando $z_{\text{heptano}} = 0,40$?

23. Tetrafluoruro de Uranio y tetrafluoruro de Zirconio funden a $1035\text{ }^\circ\text{C}$ y $912\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Ellos forman una serie de soluciones sólidas con una temperatura mínima de fusión de $765\text{ }^\circ\text{C}$ y composición $x(\text{ZrF}_4) = 0,77$. A $900\text{ }^\circ\text{C}$, la solución líquida de composición $x(\text{ZrF}_4) = 0,28$ está en equilibrio con una solución sólida de composición $x(\text{ZrF}_4) = 0,14$. A $850\text{ }^\circ\text{C}$ las dos composiciones son $0,870$ y $0,890$ respectivamente. Dibuje el diagrama de fases para este sistema y establezca que se observa cuando un líquido de composición $x(\text{ZrF}_4) = 0,40$ es enfriado lentamente desde $900\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

24. Metano (punto de fusión 91 K) y tetrafluorometano (punto de fusión 89 K) no forman soluciones sólidas uno con el otro y como líquidos ellos son parcialmente miscibles. La temperatura crítica superior de la mezcla del líquido es 94 K a $x(\text{CF}_4) = 0,43$ y la temperatura eutéctica es 84 K a $x(\text{CF}_4) = 0,88$. A 86 K las fases en equilibrio con la solución rica en tetrafluoruro de metano cambia desde metano sólido hasta líquido rico en metano. A esa temperatura, las dos soluciones líquidas que están en equilibrio mutuo tienen las composiciones $x(\text{CF}_4) = 0,10$ y $x(\text{CF}_4) = 0,80$. Dibuje el diagrama de fases.

25. Describa los cambios de fase que tienen lugar cuando una mezcla líquida de $4,0$ moles de B_2H_6 (punto de fusión 131 K) y $1,0$ mol de CH_3OCH_3 (punto de fusión 135 K) es enfriado desde 140 a 90 K . Estas sustancias forman un compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{OB}_2\text{H}_6$ el cual funde congruentemente a 133 K . El sistema exhibe un eutéctico a $x(\text{B}_2\text{H}_6) = 0,25$ y 123 K y otro a $x(\text{B}_2\text{H}_6) = 0,90$ y 104 K .

26. En referencia a la información en el problema 25, dibuje las curvas de enfriamiento para mezclas líquidas en $x(\text{B}_2\text{H}_6)$ es (a) $0,10$; (b) $0,30$; (c) $0,50$; (d) $0,80$; (e) $0,95$.

27. Hexano y perfluorohexano muestran miscibilidad parcial por debajo de los $22,70\text{ }^\circ\text{C}$. La concentración crítica a la temperatura crítica superior es $x = 0,355$, donde x es la fracción molar de C_6F_{14} . A $22\text{ }^\circ\text{C}$ las dos soluciones en equilibrio

tienen $x = 0,24$ y $x = 0,48$, respectivamente, y a $21,5\text{ }^\circ\text{C}$ las fracciones molares son $0,22$ y $0,51$ respectivamente. Dibuje el diagrama de fases. Describa los cambios de fase que ocurren cuando perfulorohexano es añadido a una cantidad fija de hexano a (a) $23\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $22\text{ }^\circ\text{C}$.

28. El compuesto *p*- azoxianisol forma un cristal líquido. $5,0\text{ g}$ del sólido fueron colocados en un tubo de ensayo, el cual fue posteriormente evacuado y sellado. Utilice la regla de las fases para probar que el sólido fundirá a una temperatura definida y que la fase de cristal líquido hará una transición a una fase líquida normal a una temperatura definida.

29. Dibuje un diagrama de temperatura versus composición para el sistema óxido de magnesio-óxido de níquel, utilizando la data siguiente, donde x es la fracción molar de MgO en el sólido y y es la fracción molar en el líquido.

$\theta/^\circ\text{C}$	1960	2200	2400	2600	2800
x	0	0,35	0,60	0,83	1,00
y	0	0,18	0,38	0,65	1,00

Establezca (a) la temperatura a la cual una mezcla con $x = 0,30$ comienza a fundir, (b) la composición y proporción de las fases presentes cuando un sólido de composición $x = 0,30$ es calentado a 2200°C , (c) la temperatura a la cual un líquido de composición $y = 0,70$ comenzará a solidificar.

30. Construya el diagrama de fases de bismuto/cadmio utilizando los siguientes datos: $T_f(\text{Bi}) = 544,5\text{ K}$, $T_f(\text{Cd}) = 594\text{ K}$, $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Bi}) = 10,88\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Cd}) = 6,07\text{ kJ mol}^{-1}$. Los metales son insolubles como sólidos mutuamente. Utilice el diagrama de fase para establecer que se debería observar cuando un líquido de composición $x(\text{Bi}) = 0,70$ es enfriado lentamente desde 550 K . ¿Cuál es la abundancia relativa del líquido y del sólido a (a) 460 K y (b) 350 K ? Dibuje las curvas de enfriamiento para la mezcla.

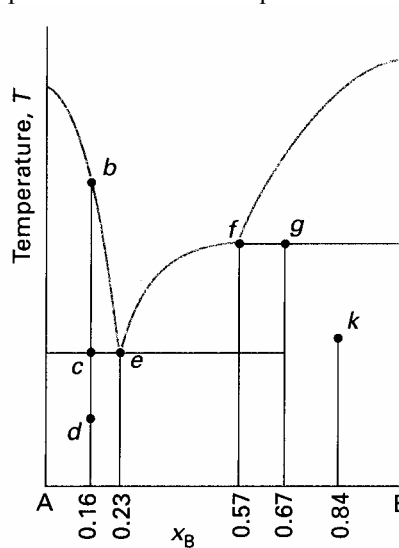
31. Fósforo y azufre forman una serie de compuestos. Los más caracterizados son P_4S_3 , P_4S_7 , y P_4S_{10} , todos los cuales funden a congruentemente a 174 , 308 y $288\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Suponga que, a partir de estos elementos, existen solamente estos tres compuestos binarios, (a) dibuje, esquemáticamente, solamente el diagrama de fase P/S. Etiquete cada región del diagrama con la(s) sustancia(s) que existe(n) en esa región e indique su(s) fase(s). Etiquete el eje horizontal como x_s y de el valor numérico de x_s que corresponde a los compuestos. El punto de fusión de fósforo puro es $44\text{ }^\circ\text{C}$ y el de sulfuro puro es $119\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Dibuje, esquemáticamente, la curva de

enfriamiento para una mezcla de composición $x_s = 0,28$. Suponga que un eutéctico se forma a $x_s = 0,2$ y que la solubilidad sólido-sólido es despreciable.

32. La tabla que se muestra debajo contiene los puntos de quiebre y las paradas encontradas en las curvas de enfriamiento de dos metales A y B. Construya un diagrama de fases consistente con los datos de estas curvas. Etiquete las regiones de los diagramas, estableciendo que fases y cuales sustancias están presentes. De la fórmula probable de cualquier sustancia que se este formando.

$100 x_B$	Quiebre, $\theta/^\circ\text{C}$	Primera parada $\theta/^\circ\text{C}$	Segunda parada $\theta/^\circ\text{C}$
0,0		1100	
10,0	1060	700	
20,0	1000	700	
30,0	940	700	400
40,0	850	700	400
50,0	750	700	400
60,0	670	400	
70,0	550	400	
80,0		400	
90,0	450	400	
100,0		500	

33. Considere el diagrama en la siguiente figura representando un equilibrio sólido-líquido.



Etiquete todas las regiones del diagrama para las especies químicas que existen en esa región y sus fases. Indique el número de especies y fases presentes en los puntos etiquetados b, d, e, f, g, y k. Dibuje las curvas de enfriamiento para composiciones $x_B = 0,16$; $0,23$; $0,57$; $0,67$ y $0,84$.

Respuestas

1. $-x_A = 0,920$; $y_A = 0,968$.
2. 440 torr, $x_A = 0,268$.
3. (a) Sí; (b) $y_A = 0,830$.
4. (a) 750 torr; (b) $y_{de} = 0,67$.
5. (a) 48 torr; (b) $y_B = 0,77$; (c) 34 torr.
6. (a) $y_T = 0,36$; (b) $y_T = 0,80$.
7. (a) 2; (b) 2; (c) 3.
8. 2, 2.
9. (a) 1, 2; (b) 2, 2.
10. (a) 3, 2; (b) 1.
11. (a) 2, 2; (b) 2.
12. No.
21. (a) 80% Ag (masa).
22. (b) 620 torr; (c) 490 torr; (d) $x_{Hex} = 0,5$;
 $y_{Hex} = 0,72$; (e) $x_{Hex} = 0,5$; $y_{Hex} = 0,30$;
(f) $n_v = 1,7$ moles; $n_l = 0,3$ moles.
29. (a) 2150 °C; (b) $x(\text{MgO}) = 0,35$; $y(\text{MgO}) = 0,8$; 0,4; (c) 2640 °C.
30. (a) 5; (b) 0.
32. A_3B .
33. b (3,2); d d (2,2); e (4,3); f (4,3); g(4,3);
k(2,2).
34. $T_{uc} = 122$ °C; $T_K = 8$ °C.
36. MgCu_2 , 16 %; Mg_2Cu , 43 %.
37. 2,81 g.
39. (b) $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,17$ a 0,53.



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Química
 Unidad Docente de Físico Química.

PROBLEMAS DE MEZCLAS SIMPLES

1) El volumen molar parcial de la acetona y del cloroformo en una mezcla en la cual la fracción molar de CHCl_3 es 0,4693 son $74,166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $80,235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. ¿Cuál es el volumen de una solución de masa 1,000 kg?

2) A 25°C , la densidad de una solución 50 % en masa etanol-agua es $0,914 \text{ g cm}^{-3}$. Dado que el volumen molar parcial del etanol en la solución es $17,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, calcule el volumen molar parcial del etanol.

3) A 300 K, la presión de vapor parcial de HCl (que es la presión parcial del vapor de HCl) en GeCl_4 líquido es como sigue:

x_{HCl}	0,005	0,012	0,019
$p_{\text{HCl/kPa}}$	32,0	76,9	121,8

Muestre que la solución obedece la ley de Henry en este rango de fracciones molares, y calcule la constante de la ley de Henry a 300 K.

4) Prediga la presión de vapor parcial de HCl sobre su solución en tetracloruro de germanio líquido de molalidad 0,10 mol kg^{-1} . Utilice los datos del problema 3).

5) Calcule las constantes crioscópicas y ebulloscópicas del tetracloruro de carbono.

6) La presión de vapor de 500 g de benceno es 400 Torr a $60,6^\circ\text{C}$, pero cae a 386 Torr cuando 19,0 g de un compuesto orgánico no volátil fue disuelto en 500 g de benceno. Calcule la masa molar del compuesto.

7) La adición de 100 g de un compuesto a 750 g de CCl_4 disminuyó el punto de congelación del solvente en 10,5 K. Calcule la masa molar del compuesto.

8) La presión osmótica de una solución acuosa a 300 K es 120 kPa. Calcule el punto de congelación de la solución.

9) Considere un recipiente de volumen 5,0 L que es dividido en dos compartimientos de igual tamaño. En el compartimiento de la izquierda hay nitrógeno gaseoso a 1,0 atm y 25°C ; en el compartimiento de la derecha hay hidrógeno a la misma temperatura y presión. Calcule la entropía y la energía de Gibbs de mezcla cuando la división es removida. Suponga que los gases son perfectos.

10) Aire es una mezcla de composición (N_2) 75,52 %; (O_2) 23,15 %; (Ar) 1,28; (CO_2) 0,046. Calcule la entropía de mezcla cuando es preparado a partir de los gases puros (y considerándolos perfectos).

11) Calcule la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de mezcla cuando 1 mol de C_6H_{14} (hexano) es mezclado con 1 mol de C_7H_{16} (heptano) a 298 K. Trate la solución como ideal.

12) ¿Qué proporciones de hexano y heptano deberán ser mezcladas en (a) fracciones molares, (b) en masa, para alcanzar la mayor entropía de mezcla posible?

13) Utilice la ley de Henry para calcular la solubilidad (como una molalidad) de CO_2 en agua a 25°C cuando su presión parcial es (a) 0,10 atm, (b) 1,00 atm. La constante de Henry del CO_2 en agua a 298 K, es $K/\text{Torr} = 1,25 \times 10^6$.

14) Las fracciones molares de N_2 y O_2 en el aire a nivel del mar son 0,78 y 0,21 aproximadamente. Calcule las molalidades de la solución formada en un recipiente abierto que contiene agua a 25°C .

15) Una planta para carbonatar agua es disponible para uso doméstico y opera suministrando dióxido de carbono a 5,0 atm. Estime la concentración del agua de soda que el produce.

16) Calcule el punto de congelación de un vaso de agua de volumen 250 cm^3 endulzado con 7,5 g de sacarosa.

17) La entalpía de fusión del antraceno es $28,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y su punto de fusión es 217°C . Calcule su solubilidad ideal en benceno a 25°C .

18) Prediga la solubilidad ideal del plomo en bismuto a 280°C dado que su punto de fusión es 327°C y su entalpía de fusión es $5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

19) La presión osmótica de las soluciones de poliestireno en tolueno fueron medidas a 25°C y las presiones fueron expresadas en términos de la altura del solvente de densidad $1,004 \text{ g cm}^{-3}$:

$c/(\text{g L}^{-1})$	2,042	6,613	9,521	12,602
h/cm	0,592	1,910	2,750	3,600

Calcule la masa molar del polímero

20) La masa molar de una enzima fue determinada disolviéndola en agua, midiendo la

presión osmótica a 20°C y extrapolando la data a concentración cero. Los siguientes datos fueron obtenidos:

$c/(\text{mg cm}^{-3})$	3,221	4,618	5,112	6,732
h/cm	5,746	8,238	9,119	11,99

Calcule la masa molar de l enzima

21) Las sustancias A y B son ambas líquidos volátiles con $p^*(A) = 300$ Torr, $p^*(B) = 250$ Torr, y $K_B = 9,00$ Torr (concentración expresada en fracción molar) Cuando $x_A = 0,9$, $b_B = 2,22$ mol/kg⁻¹, $p_A = 250$ Torr y $p_B = 25$ Torr. Calcule las actividades y los coeficientes de actividad de A y B. Utilice las fracciones molares, las bases de la ley de Raoult para A y las bases de la ley de Henry (ambas fracciones molares y molalidades) para B.

22) Dado que $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 0,02308$ atm y $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,02239$ atm en una solución en la cual 0,122 kg de un soluto no volátil ($M = 241$ g mol⁻¹) es disuelto en 0,920 kg de agua a 293 K. Calcule la actividad y el coeficiente de actividad del agua en la solución.

23) Una solución diluida de bromo en tetracloruro de carbono se comporta como una solución diluida ideal. La presión de vapor del CCl₄ puro es 33,85 Torr a 298 K. La constante de la Ley de Henry cuando la concentración de Br₂ es expresada como una fracción molar es 122,36 Torr. Calcule la presión de vapor de cada componente, la presión total y la composición de la fase de vapor cuando la fracción molar de Br₂ es 0,050, bajo la suposición de que la condición de la solución diluida ideal es satisfecha a esta concentración.

24) Benceno y Tolueno forman soluciones cercanamente ideales. El punto de ebullición del benceno puro es 80,1 °C. Calcule el potencial químico del benceno relativo al del benceno puro cuando $x_{\text{benceno}} = 0,30$ en su punto de ebullición. Si el coeficiente de actividad del benceno en esta solución fuera 0,93 en lugar de 1,00 ¿cuál sería su presión de vapor?

25) Midiendo el equilibrio entre las fases líquidas y vapor de una solución de acetona (A) y metanol (M) a 57,2 °C a 1,00 atm, se encontró que $x_A = 0,400$ cuando $y_A = 0,516$. Calcule las actividades y los coeficientes de actividad de ambos componentes en esta solución sobre la base de la ley de Raoult. La presión de vapor de los componentes puros a esta temperatura son: $p_A^* = 786$ Torr y $p_B^* = 551$ Torr, (x_A es la fracción molar en el líquido y_A la fracción molar en el vapor.)

26) La siguiente tabla muestra la fracción molar del metilbenceno (A) en mezclas con butanona

líquidas y gaseosas en el equilibrio a 303,15 K y la presión total p . Suponga los vapores como perfectos y calcule la presión parcial de los dos componentes. Grafique la presión parcial de los gases contra su respectiva fracción molar en la mezcla líquida y encuentre la constante de la Ley de Henry para los dos componentes.

x_A	0	0,0898	0,2476	0,3577
y_A	0	0,0410	0,1154	0,1762
p/kPa	36,066	34,121	30,900	28,626
x_A	0,5194	0,6036	0,4450	0,7188
y_A	0,2772	0,3393	0,8019	0,5435
p/kPa	25,239	23,402	20,6984	18,592
x_A	0,9105	1		
y_A	0,7284	1		
p/kPa	15,496	12,295		

27) El volumen de una solución acuosa de NaCl a 25 °C a una serie de molalidades b , y se encontró que el volumen se ajustaba a la expresión:

$$V / \text{cm}^3 = 1003 + 16,62b + 1,77b^{3/2} + 0,12b^2$$

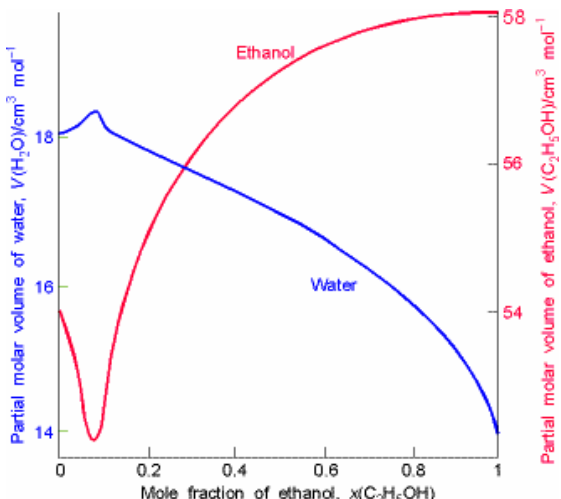
Donde V es el volumen de una solución formada a partir y 1,000 kg de agua y b se interpreta como b/b° . Calcule el volumen parcial molar de los componentes en una solución de molalidad 0,100 mol kg⁻¹

28) A 18 °C el volumen total V de una solución formada a partir de MgSO₄ y 1,000 kg de agua se encontró que se ajustaba a la expresión:

$$V / \text{cm}^3 = 1001,21 + 34,69(b - 0,070)^2$$

Donde b se interpreta como b/b° . Calcule el volumen parcial molar de la sal y el solvente en una solución de molalidad 0,050 mol kg⁻¹

29) ¿Qué proporciones de etanol y agua deberían ser mezclados para producir 100 cm³ de una mezcla conteniendo 50 por ciento en masa de etanol? ¿Cuál es el cambio en volumen que se produce al añadir 1,00 cm³ de etanol a la mezcla? Tome los datos de la figura que se presenta a continuación.



30) La siguiente tabla lista las presiones de vapor de las mezclas de iodoetano (I) y acetato de etilo (A) a 50 °C. Encuentre los coeficientes de actividad de ambos componentes en (a) base a la ley de Raoult (b) en base a la ley de Henry con I como soluto.

x_I	0	0,0579	0,1095	0,1918
p_I/Torr	0	20,0	52,7	87,7
p_A/Torr	280,4	266,1	252,3	231,4
x_I	0,2353	0,3718	0,5478	0,6349
p_I/Torr	105,4	155,4	213,3	239,1
p_A/Torr	220,8	187,9	144,2	122,9
x_I	0,8253	0,9093	1,000	
p_I/Torr	296,9	322,5	353,4	
p_A/Torr	66,6	38,2	0	

31) La energía de Gibbs de exceso de soluciones de metilciclohexano (MCH) y tetrahidrofurano (THF) a 303,15 K ajusta la siguiente expresión:

$$G^E = RTx(1-x)\{0,4857 - 0,1077(2x-1) + 0,0191(2x-1)^2\}$$

donde x es la fracción molar del metilciclohexano. Calcule la energía de Gibbs de mezcla cuando se prepara una mezcla de 1,00 mol de MCH y 3,00 mol de THF.

32) La energía en exceso de Gibbs de una cierta mezcla binaria es igual a $gRTx(1-x)$ donde g es una constante y x es la fracción molar de un soluto A. Encuentre una expresión para el potencial químico de A en la mezcla y haga un esbozo de su dependencia con la composición.

33) Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para mostrar que el volumen parcial molar (o cualquier propiedad parcial molar) de un componente B puede ser obtenido si su volumen parcial molar (u otra propiedad) de A es conocido para todas las composiciones hasta la de interés. Haga esto demostrando que:

$$V_B = V_B^* + \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A$$

34) Partiendo de la relación $\ln x_A = \Delta G/RT$, utilice la ecuación de Gibbs-Helmholtz para encontrar una expresión para $d \ln x_A$ en términos de dT . Integre $d \ln x_A$ a partir de $x_A = 0$ hasta el valor de interés, e integre el lado derecho desde la temperatura de transición para el líquido puro A hasta el valor en la solución. Demuestre que, si la entalpía de transición es constante, entonces se obtienen:

$$\Delta T = Kx_B \quad \text{con} \quad K = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad \text{y}$$

$$\Delta T = K'x_B \quad \text{con} \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

35) El “coeficiente osmótico”, ϕ , es definido como $\phi = -(x_A/x_B) \ln a_A$. Escribiendo $r = x_B/x_A$, y utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem, demuestre que, si calculamos la actividad de B a partir de las actividades de B desde las actividades de A sobre un rango de composición utilizando la fórmula:

$$\ln \left(\frac{a_B}{r} \right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi-1}{r} \right) dr$$

Respuestas

1. $886,8 \text{ cm}^3$.
2. $56,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
3. $6,4 \text{ MPa}$.
4. $0,13 \text{ MPa}$.
5. $K_f = 32 \text{ K kg mol}^{-1}$, $K_b = 5,22 \text{ K kg mol}^{-1}$.
6. 82 g mol^{-1} .
7. 381 g mol^{-1} .
8. $-0,09 \text{ }^\circ\text{C}$.
9. $+1,2 \text{ J K}^{-1}$, $-0,35 \text{ kJ}$.
10. $+4,7 \text{ J K}^{-1}$.
11. $-3,43 \text{ kJ}$; $+11,5 \text{ J K}^{-1}$. 0.
12. (a) 1:1; (b) 0,8600
13. (a) $3,4 \text{ mmol kg}^{-1}$, (b) 34 mmol kg^{-1} .
14. $0,51 \text{ mmol N}_2 \text{ kg}^{-1}$.
15. $0,17 \text{ mol L}^{-1}$.
16. $-0,16 \text{ }^\circ\text{C}$.
17. 24 g kg^{-1} .
18. 11 kg kg^{-1} .
19. 87 kg mol^{-1} .
20. $14,0 \text{ kg mol}^{-1}$.
21. Ley de Raoult: $a_A = 0,833$, $\gamma_A = 0,93$; $a_B = 0,125$, $\gamma_A = 1,25$; Ley de Henry $a_B = 2,8$, $\gamma_B = 1,25$.
22. $a = 0,9701$, $\gamma = 0,980$.
23. $p(\text{CCl}_4) = 32,2 \text{ Torr}$; $p(\text{Br}_2) = 6,2 \text{ Torr}$; $p(\text{total}) = 38,4 \text{ Torr}$; $y(\text{CCl}_4) = 0,839$; $y(\text{Br}_2)$.
24. $-3,54 \text{ kJ mol}^{-1}$, 212 Torr .
25. $a_A = 0,499$; $a_M = 0,668$; $\gamma_A = 1,25$; $\gamma_M = 1,11$.
26. $K_A = 15,58 \text{ kPa}$; $K_B = 47,03 \text{ kPa}$.
27. $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (NaCl), $18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (H_2O).
28. $-1,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (MgSO_4), $18,04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (H_2O).
29. $57,9 \text{ mL etanol}$, $45,8 \text{ mL agua}$, $+0,96 \text{ cm}^3$.
31. $-4,6 \text{ kJ}$.
32. $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + gRTx_B^2$.



Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ciencias
 Escuela de Química
 Unidad Docente de Físico Química.

PROBLEMAS DE EQUILIBRIO ELECTROQUIMICO

Ejercicios.

1 Calcule el ΔH°_r para la reacción $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$ a partir de la siguiente información.

2 Calcule la solubilidad molar del cloruro de mercurio (II) a 25 °C de la energía de Gibbs de formación estándar.

3 Estime la energía de Gibbs de formación estándar de $\text{F}^{-}(\text{ac})$ a partir del valor del $\text{Cl}^{-}(\text{ac})$, tomando el radio del F^{-} como 131 pm.

4 Confirme que la fuerza iónica de soluciones de KCl , MgCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y CuSO_4 están relacionadas con las molalidades m de las soluciones para $I(\text{KCl}) = m$, $I(\text{MgCl}_2) = 3m$, $I(\text{FeCl}_3) = 6m$, $I(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 15m$ y $I(\text{CuSO}_4) = 4m$.

5 Calcule la fuerza iónica de una solución que es 0,10 mol kg^{-1} en $\text{KCl}(\text{ac})$ y 0,20 mol kg^{-1} en $\text{CuSO}_4(\text{ac})$.

6 Calcule la fuerza iónica de una solución que es 0,040 mol kg^{-1} en $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ac})$, 0,030 mol kg^{-1} en $\text{KCl}(\text{ac})$ y 0,050 mol kg^{-1} en $\text{NaBr}(\text{ac})$.

7 Calcule las masas de (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y separadamente (b) NaCl que deben ser añadidos a una solución 0,150 mol kg^{-1} en $\text{KNO}_3(\text{ac})$ que contiene 500 g de solvente para elevar su fuerza iónica a 0,250 mol kg^{-1} .

8 ¿Qué molalidad de CuSO_4 tiene la misma fuerza iónica que una solución 1,00 mol kg^{-1} en $\text{KCl}(\text{ac})$?

9 Expresar el coeficiente de actividad media de los iones en una solución de CaCl_2 en términos de los coeficientes de actividad de los iones individuales.

10 Estime el coeficiente de actividad media de CaCl_2 en una solución que es 0,0100 mol kg^{-1} en $\text{CaCl}_2(\text{ac})$ y 0,030 mol kg^{-1} $\text{NaF}(\text{ac})$.

11 El coeficiente de actividad media en una solución 0,500 mol kg^{-1} en $\text{LaCl}_3(\text{ac})$ solución es 0,303 a 25 °C. ¿Cuál es el error porcentual en el valor predicho por la ley límite de Debye-Hückel?

12 El coeficiente de actividad media del HBr en tres soluciones acuosas diluidas a 25 °C son 0,930 (a 5,0 mmol kg^{-1}), 0,907 (a 10,0 mmol kg^{-1}) y

0,879 (a 20,0 mmol kg^{-1}). Estime el valor de B para la Ley de Debye-Hückel extendida.

13 Para CaF_2 , $K_s = 3,9 \times 10^{-11}$ a 25 °C y la energía de Gibbs de formación estándar de $\text{CaF}_2(\text{s})$ es $-1167 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule la energía de Gibbs de formación estándar de $\text{CaF}_2(\text{ac})$.

14 Considere un electrodo de hidrógeno en solución acuosa de HBr a 25 °C operando a 1,15 atm. Calcule el cambio en el potencial del electrodo cuando la molalidad del ácido es cambiado desde 5,0 mmol kg^{-1} a 20,0 mmol kg^{-1} . Los coeficientes de actividad están dados en el ejercicio 11.

15 Considere una celda en la cual la celda de reacción es $\text{Mn(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MnCl}_2(\text{ac})$. De las medias reacciones para los electrodos y a partir del potencial de celda estándar de 2,54 V deduzca el potencial estándar de la pareja Mn^{2+}/Mn .

16 Escriba las reacciones de la celda y las medias reacciones de electrodos para las siguientes celdas:

- $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{ac}) || \text{AgNO}_3(\text{ac}) | \text{Ag}$.
- $\text{Cd} | \text{CdCl}_2(\text{ac}) || \text{HNO}_3(\text{ac}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$.
- $\text{Pt} | \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ac}), \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ac}) || \text{CrCl}_3(\text{ac}) | \text{Cr}$.
- $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{ac}) || \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{ac}) | \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) | \text{Ag}$.
- $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(\text{ac}), \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) || \text{Sn}^{4+}(\text{ac}), \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) | \text{Pt}$.
- $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) || \text{Mn}^{2+}(\text{ac}), \text{H}^{+}(\text{ac}) | \text{MnO}_2(\text{s}) | \text{Pt}$.

17 Diseñe las celdas en las que se llevan a cabo las siguientes reacciones:

- $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$.
- $2 \text{AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{ac}) + 2 \text{Ag(s)}$.
- $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$.
- $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$.
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{ac})$.

18 Utilice los potenciales estándar para calcular el potencial estándar de las celdas en los ejercicios 15 y 16(f).

19 (a) Calcule el potencial de celda estándar de $\text{Hg} | \text{HgCl}_2(\text{ac}) || \text{TlNO}_3(\text{ac}) | \text{Tl}$ a 25 °C. (b) Calcule el potencial de celda cuando la actividad del ión Hg^{2+} es 0,150 y la del ión Tl^{+} es 0,93.

20 Calcule las energías de Gibbs estándar a 25 °C para las siguientes reacciones a partir de datos de potencial estándar tabulados:

- (a) $2\text{Na(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{NaOH(ac)} + \text{H}_2\text{(g)}$.
 (b) $2\text{K(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{KOH(ac)} + \text{H}_2\text{(g)}$.
 (c) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{(ac)} + 2\text{KI(ac)} \rightarrow \text{I}_2\text{(s)} + 2\text{K}_2\text{SO}_4\text{(ac)}$.
 (d) $\text{Pb(s)} + \text{Zn(NO}_3)_2\text{(ac)} \rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2\text{(ac)} + \text{Zn(s)}$.

21 La energía de Gibbs de reacción estándar para $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{(ac)} + 2\text{Ag(s)} + 2\text{FeCl}_3\text{(ac)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)} + 2\text{FeCl}_2\text{(ac)} + 2\text{KCl(ac)}$ es $-62,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K. (a) calcule el potencial estándar de la pareja $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$, CrO_4^{2-} .

22 Dos reacciones de media celda pueden ser combinadas de una manera tal que formen (a) una nueva reacción de media celda o (b) una reacción de celda completa. Ilustre ambas (a) y (b) utilizando las reacciones de media celda listadas abajo y calcule E° para ambas la nueva media celda y la celda de reacción completa.

23 Calcule el potencial estándar de la pareja Ag_2S , $\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$, S^{2-} , O_2 , H^+ a partir de los siguientes datos:

- (a) $\text{Ag}_2\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{S}^{2-}\text{(ac)} \quad E^\circ = -0,69\text{V}$.
 (b) $\text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^+\text{(ac)} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)} \quad E^\circ = +1,23\text{V}$.

24 Considere la celda, $\text{Pt} | \text{H}_2\text{(g, } p^\circ) | \text{HCl(ac)} | \text{AgCl} | \text{Ag}$, para la cual la reacción de celda es $2\text{AgCl(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{HCl(ac)}$. A 25 °C y una molalidad de HCl de $0,010 \text{ mol kg}^{-1}$, $E = +0,4658 \text{ V}$. (a) Escriba la ecuación de Nernst para la reacción de la celda. (b) Calcule ΔG_r para la reacción de la celda. (c) Suponiendo que la ley límite de Debye y Hückel se mantiene a esta concentración, calcule $E^\circ(\text{AgCl, Ag})$.

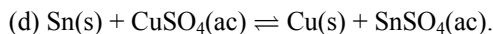
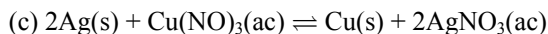
25 Utilice la ley límite de Debye y Hückel y la ecuación de Nerst para estimar el potencial de la celda $\text{Ag(s)} | \text{AgBr(s)} | \text{KBr(ac; } 0,050 \text{ mol kg}^{-1}) || \text{Cd(NO}_3)_2\text{(ac; } 0,010 \text{ mol kg}^{-1}) | \text{Cd}$ a 25 °C.

26 Calcule los potenciales estándar de la celda $\text{Ag} | \text{AgNO}_3\text{(ac)} || \text{Fe(NO}_3)_2\text{(ac)} | \text{Fe}$, la energía de Gibbs y la entalpía estándar de la celda de reacción a 25 °C. estime el valor de ΔG_r° a 35 °C.

27 La constante de solubilidad del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ es $1,3 \times 10^{-37}$. Calcule (a) la solubilidad de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, (b) el potencial de la celda $\text{Pt} | \text{H}_2\text{(g)} | \text{HCl(ac, pH} = 0) || \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{(ac, Said.)} | \text{Cu}$ a 25 °C.

28 Calcule las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25 °C a partir de sus datos de potencial estándar:

- (a) $\text{Sn(s)} + \text{Sn}^{4+}\text{(ac)} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}\text{(ac)}$.
 (b) $\text{Sn(s)} + 2\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2\text{(ac)} + 2\text{Ag(s)}$.



29 Utilice los potenciales estándar de las parejas Au^+/Au (+ 1,69 V); Au^{3+}/Au (+ 1,40 V) y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+ 0,77 V) para calcular E° y la constante de equilibrio para la reacción $2\text{Fe}^{2+}\text{(ac)} + \text{Au}^{3+}\text{(ac)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}\text{(ac)} + \text{Au}^+\text{(ac)}$.

30 Determine el potencial estándar de una celda en la cual la reacción es $\text{Co}^{3+}\text{(ac)} + 3\text{Cl}^-\text{(ac)} + 3\text{Ag(s)} \rightarrow 3 \text{AgCl(s)} + \text{Co(s)}$ a partir de los potenciales estándar de las parejas Ag/AgCl , Cl^- (+ 0,22 V), $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (+ 1,81 V), y Co^{2+}/Co (- 0,28 V).

31 Las solubilidades de AgCl y BaSO_4 en agua son $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ y $9,51 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, respectivamente, a 25 °C. Calcule su constante de solubilidad. ¿Hay algún efecto significativo cuando se ignoran los coeficientes de actividad?

32 Derive una expresión para el potencial de un electrodo para el cual la media reacción es la reducción de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a iones Cr^{3+} en solución ácida.

33 El potencial de corriente cero de la celda $\text{Pt} | \text{H}_2\text{(g)} | \text{HCl(ac)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$ fue medido como 0,322 V a 25 °C. ¿Cuál es el pH de la solución de electrolito?

34 La solubilidad del AgBr es $2,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ a 25 °C. ¿Cuál es el potencial estándar de la celda $\text{Ag} | \text{AgBr(ac)} | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}$ a esa temperatura?

35 El potencial estándar de la celda $\text{Ag} | \text{AgI(s)} | \text{AgI(ac)} | \text{Ag}$ es 0,9509 V a 25 °C. Calcule (a) la solubilidad de AgI y (b) su constante de solubilidad.

Problemas Numéricos.

1. Derive una celda en la cual la reacción total es $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} \rightarrow \text{PbSO}_4\text{(s)} + 2\text{Hg(l)}$. ¿Cuál es su potencial cuando el electrolito es saturado con ambas sales a 25 °C?

2. Dado que $\Delta G_r^\circ = -212,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción de la celda de Daniell a 25 °C y que $m(\text{CuSO}_4) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ y $m(\text{ZnSO}_4) = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, calcule (a) la fuerza iónica de las soluciones, (b) los coeficientes de actividad iónica media en los compartimientos, (c) el cociente de reacción, (d) los potenciales de celda estándar y

(e) los potenciales de celda. (Tome $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$ en los respectivos compartimientos).

3. Una celda de combustible desarrolla un potencial eléctrico a partir de una reacción química entre reactivos suministrados desde una fuente externa. ¿Cuál es el potencial de corriente cero de una celda alimentada por (a) hidrógeno y oxígeno, (b) la combustión de butano a 1,0 atm y 298 K?

4. La fugacidad de un gas puede ser determinada en forma electrolítica a partir de la dependencia en la presión del potencial de un electrodo de gas. El potencial de corriente cero de la celda Pt | H₂(g, p°) | HCl(ac, 0,010 mol kg⁻¹) | Cl₂(g, p) | Pt a 298 K fue el siguiente:

p/bar	1,000	50,00	100,0
E/V	1,5962	1,6419	1,6451

Calcule las fugacidades de cloro a las tres presiones (Utilice coeficientes de fugacidad tabulados).

5. Considere la celda, Zn(s) | ZnCl₂ (0,0050 mol kg⁻¹) | Hg₂Cl₂(s) | Hg(l), para el cual la celda de reacción es Hg₂Cl₂(s) + Zn(s) → 2Hg(l) + 2 Cl⁻(ac) + Zn²⁺(ac). Dado que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,7628 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) = +0,2676 \text{ V}$, y que el valor medido del potencial de celda es + 1,2272 V, (a) Escriba la ecuación de Nerst para la celda. Determine también (b) el potencial estándar de la celda, (c) ΔG_r° , ΔG_r° y K para la celda de reacción, (d) la actividad iónica media y el coeficiente de actividad del ZnCl₂ a partir de la medida de los potenciales de celda y (e) el coeficiente de actividad media del ZnCl₂ a partir de la ley límite de Debye-Hückel. (f) Dado que $dE/dT = -4,52 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$, calcule el ΔS_r° y ΔH_r° .

6. El potencial de corriente cero de la celda Pt | H₂(g, p°) | HCl(ac, m) | Hg₂Cl₂(s) | Hg(l) ha sido medido obteniéndose los siguientes resultados:

$m/(\text{mmol kg}^{-1})$	1,6077	3,0769	5,0403	7,693
E/V	0,60080	0,56825	0,54366	0,50532
$m/(\text{mmol kg}^{-1})$	10,9474			
E/V	0,50532			

Determine el potencial estándar de la celda y el coeficiente de actividad media del HCl a estas molalidades. (Haga un ajuste de mínimos cuadrados de los datos para obtener la mejor línea recta).

7. El potencial de la celda Pt | H₂(g, p°) | NaOH(ac, 0,0100 mol kg⁻¹), NaCl(ac; 0,01125 mol kg⁻¹) | AgCl(s) Ag ha sido medido y entre los datos reportados se tiene:

$\theta/^\circ\text{C}$	20,0	25,0	30,0
E/V	1,04774	1,04864	1,04942

Calcule el pK_w a estas temperaturas y la entalpía y entropía estándar de la autoprotólisis del agua a 25 °C.

8. Medidas de los potenciales de celda del tipo Ag|AgX(s) | MX(m_1) | M_xHg | MX(m_2) | AgX(s) | Ag, donde M_xHg señala una amalgama y el electrolito es un haluro de un metal alcalino disuelto en etilen glicol. Una serie de valores medidos para Lic. Se dan a continuación:

$m_1/(\text{mol kg}^{-1})$	0,0555	0,09141*	0,1652
E/V	-0,0220	0,0000	0,0263
$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0,2171	1,040	1,350
E/V	0,0379	0,1156	0,1336

Estime el coeficiente de actividad a la concentración marcada * y utilice este valor para calcular los coeficientes de actividad de los potenciales de celda medidos a las otras concentraciones. Base su respuesta en la siguiente versión de la ley extendida de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A(m/m^\circ)^{\frac{1}{2}}}{1 + B(m/m^\circ)^{\frac{1}{2}}} + k m/m^\circ$$

con $A = 1,461$; $B = 1,70$ y $k = 0,20$. Para $m_2 = 0,09141 \text{ mol kg}^{-1}$.

9. Suponga que la ley extendida de Debye-Hückel para un electrolito (1,1) es escrita en la forma simplificada:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509(m/m^\circ)^{\frac{1}{2}} + k(m/m^\circ)$$

donde k es una constante. Demuestre que un gráfico de y contra m/m° , donde

$$y = E + 0,1183 \log(m/m^\circ) - 0,0602(m/m^\circ)^{\frac{1}{2}}$$

debería dar una línea recta con intercepto E° y pendiente $-0,01183k$. Aplique la técnica a los siguientes datos a 25 °C para la celda Pt | H₂(g, p°) | HCl(ac, m) | AgCl(s) | Ag(s):

$m/(\text{mmol kg}^{-1})$	123,8	25,63	9,138	5,619
E/V	341,99	418,24	418,60	492,57
$m/(\text{mmol kg}^{-1})$	3,215			
E/V	520,53			

Respuestas

Ejercicios

1. $-218,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.
2. $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
3. -291 kJ mol^{-1} .
5. $0,90 \text{ mol kg}^{-1}$.
6. $0,320 \text{ mol kg}^{-1}$.
7. (a) 2,73 g; (b) 2,92 g.
8. $0,25 \text{ mol kg}^{-1}$.
9. $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}, \gamma_{-}^2)^{1/3}$.
10. 0,56.
11. $1 \times 10^4 \%$.
12. $-2,01$.
13. $-1108 \text{ kJ mol}^{-1}$.
14. $+34,2 \text{ mV}$.
15. $-1,18 \text{ V}$.
19. (a) $-1,20 \text{ V}$; (b) $-1,18 \text{ V}$.
20. (a) -363 kJ mol^{-1} ; (b) -405 kJ mol^{-1} ;
(c) -291 kJ mol^{-1} . (d) $+122 \text{ kJ mol}^{-1}$.
21. (a) $+0,324 \text{ V}$; (b) $+0,45 \text{ V}$.
22. (a) $-2,455 \text{ V}$; (b) $+1,627 \text{ V}$.
23. $+1,92 \text{ V}$.
24. (a) $E = E^{\circ} - (2RT/F) \ln(\gamma_{\pm} m)$;
(b) $-89,89 \text{ kJ mol}^{-1}$; (c) $+0,223 \text{ V}$.
25. $-0,62 \text{ V}$.
26. $-1,24 \text{ V}$; $+239 \text{ kJ mol}^{-1}$; $+300,3 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 35°C .
27. (a) $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$; (b) $+0,12 \text{ V}$.
28. (a) $6,5 \times 10^{-9}$; (b) $1,5 \times 10^{12}$;
(c) $2,8 \times 10^{-16}$; (d) $1,7 \times 10^{16}$; (e) $8,2 \times 10^{-7}$.
29. $+0,49 \text{ V}$; 4×10^{16} .
30. $+1,20 \text{ V}$.
31. $1,80 \times 10^{-10} \rightarrow 1,78 \times 10^{-10}$;
 $9,04 \times 10^{-7} \rightarrow 5,1 \times 10^{-7}$.

Problemas numéricos

1. $\text{Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{ac}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$; $+1,03 \text{ V}$.
2. (a) $4,0 \text{ mmol kg}^{-1}$, 12 mmol kg^{-1} ; (b) 0,74;
0,60; (c) 5,9; (d) $+1,102 \text{ V}$; (e) $+1,079 \text{ V}$.
3. (a) $1,23 \text{ V}$; (b) $+1,09 \text{ V}$.
4. $0,637 \text{ bar}$; $22,3 \text{ bar}$; $28,6 \text{ bar}$.
5. (a) $E = E^{\circ} - (38,54 \text{ mV}) \times \{\ln(4^{1/3}m) + \ln\gamma_{\pm}\}$;
(b) $+1,0304 \text{ V}$; (c) $6,84 \times 10^{34}$;
 $\Delta G_r = -236,81 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta G_r^{\circ} = -198,84 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $K = 6,84 \times 10^{34}$;
(d) 0,763; (e) 0,75; (f) $-77,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
 $-259,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
6. $+0,26843 \text{ V}$.
7. $14,23$ a $20,0^{\circ}\text{C}$, $+74,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $+80,0 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $-17,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
8. 0,533.
9. (a) $0,2223 \text{ V}$; (b) 1,10; 0,796.