

### Problema 1

a) En primer lugar, para analizar el signo de la variación de entalpía y entropía de los procesos de cambio de estado, hay que recordar que:  $\Delta H = H(\text{estado final}) - H(\text{estado inicial})$ . Es decir, el  $\Delta H$  será positivo cuando la entalpía del estado final sea mayor a la del estado inicial. Esto sucede cuando es necesario entregar energía para que se produzca el proceso, y éstos se conocen como procesos endotérmicos. En cambio, cuando  $\Delta H$  es negativo, el cambio de estado se produce liberando energía.

#### ¿Qué sucede con la entalpía en un cambio de fase?

Por ejemplo, al pasar del estado sólido al líquido, las moléculas se separan e interactúan menos. Para ello, es necesario entregar energía para romper las interacciones intermoleculares presentes.

#### ¿Qué sucede con la entropía en un cambio de fase?

A nivel microscópico, la entropía está relacionada con la información disponible sobre el conjunto de partículas que componen el sistema. El concepto de **desorden**, relacionado con un sistema con **entropía elevada**, es equivalente a decir que se posee **poca información** sobre el estado individual de las partículas del sistema. Por ejemplo, si consideramos un sistema gaseoso, la entropía es elevada debido a que se ha perdido información sobre los estados individuales de las partículas que lo componen (el sistema está “más desordenado”, por ende posee mayor entropía). En cambio, si consideramos un sistema sólido, la información microscópica disponible sobre el mismo es mayor, conociéndose por ejemplo como están distribuidos espacialmente todos los átomos, sólo a partir de la geometría de la red (el sistema está “menos desordenado”, por ende posee menor entropía).

**ACLARACIÓN:** No confundir “**desorden**” con organización u orden espacial. Como ya dijimos, el concepto de desorden tiene que ver con la poca información que tenemos de las partículas individuales del sistema. (ver teóricas)

Volvamos al ejercicio...

- i)  $A(s) \rightarrow A(l)$  El proceso se denomina **FUSIÓN**.
- ii)  $A(l) \rightarrow A(g)$  El proceso se denomina **EBULLICIÓN**.
- iii)  $A(s) \rightarrow A(g)$  El proceso se denomina **SUBLIMACIÓN**.

En los tres casos  $\Delta H > 0$  dado que hay que entregar energía para vencer las interacciones intermoleculares. A su vez, en los tres procesos  $\Delta S > 0$ . Los estados finales son sistemas con mayor grado de “desorden”, por la cual poseen una mayor entropía que el estado inicial.

b) Este ítem nos pregunta cómo es la espontaneidad de los procesos en (a) en determinadas condiciones de presión y temperatura.

Para ello, es conveniente recordar el criterio de espontaneidad expresado en función de

la energía de Gibbs ( $\Delta G$ ). Para procesos a T y P constantes (y sin trabajo distinto del trabajo de volumen):

- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$  **proceso reversible (hay equilibrio)**
- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  **proceso espontáneo**
- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$  **proceso no espontáneo**

Recordemos que para los cambios de fase del ítem (a), habíamos dicho que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ . Para lograr que  $\Delta G < 0$ , el término entrópico ( $T \cdot \Delta S$ ) “le tiene que ganar” al término entálpico ( $\Delta H$ ). Para ello, como  $\Delta S > 0$ , tenemos que aumentar T hasta llegar a una temperatura tal que  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ .

A una dada presión constante, existe una temperatura dada, la temperatura de transición ( $T_{tr}$ ), donde se produce el equilibrio entre las fases. Es decir, a esta temperatura el **proceso será reversible  $\Delta G = \Delta H - T_{tr} \cdot \Delta S = 0$** , mientras que a temperaturas mayores el cambio de fase será espontáneo ( $\Delta G < 0$ ).

**Ejercicio:** pensar qué pasaría si estuviéramos considerando procesos en los que  $\Delta S < 0$ .

Volviendo a la consigna,

**¿Qué puede decir de la espontaneidad de los procesos en a) cuando:**

- i) **p es constante y T es menor que el valor de transición a dicha presión?**

Si  $T < T_{tr}$  entonces  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ , por lo cual los procesos no serán espontáneos.

- ii) **p y T son iguales a los valores de transición?**

Si  $T = T_{tr}$  entonces  $\Delta G = \Delta H - T_{tr} \cdot \Delta S = 0$ , los procesos serán reversibles, es decir, ambas fases están en equilibrio.

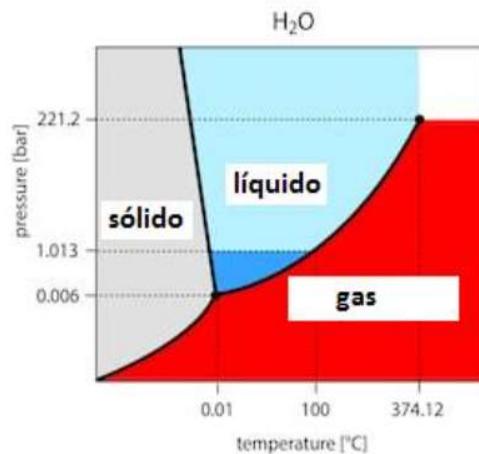
- iii) **p es constante y T es mayor que el valor de transición a dicha presión?**

Si  $T > T_{tr}$  entonces  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ , por lo tanto los procesos serán espontáneos.

- iv) **T es constante y p es mayor que el valor de transición a dicha T?**

En este caso no podemos hacer el mismo razonamiento directamente porque la presión no está presente en el criterio de espontaneidad que enunciamos arriba.

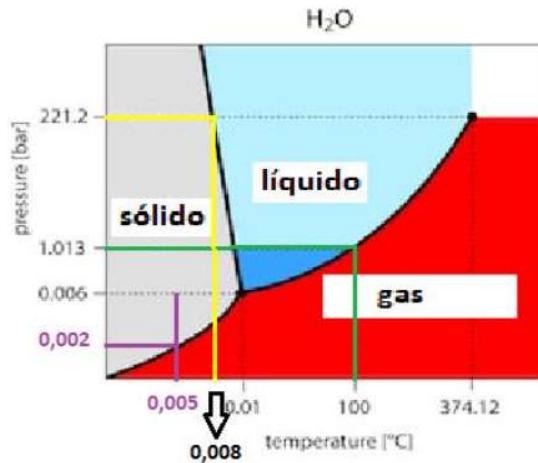
Otra forma de pensar este ejercicio es ayudándonos con los diagramas de fases. Los diagramas de fases para sustancias puras son gráficos de presión versus temperatura en donde se delimitan las regiones de P y T en las que son estables cada uno de los estados de agregación (sólido, líquido y gaseoso) para una sustancia. Por ejemplo, el diagrama de fases para el agua es el siguiente:



En el diagrama, se observa que la región gris corresponde a los valores de T y P donde el estado estable del agua es el sólido, mientras que en la región azul es el líquido y finalmente la región roja representa los valores de T y P donde el estado gaseoso es el más estable.

Las curvas que delimitan las regiones, denominadas “curvas de equilibrio”, son situaciones de presión y temperatura donde hay dos fases en equilibrio. Por ejemplo, si observamos el gráfico a una presión de 1.013 bar, la temperatura de transición es de 100°C, y en esas condiciones la fase líquida y la gaseosa están en equilibrio. Para cada valor de presión, habrá un valor distinto de temperatura de transición según la forma de la curva de equilibrio entre esas dos fases. Análogamente, por cada valor de temperatura, habrá un valor distinto de presión de transición. Estas distintas duplas de valores de P y T son las que conforman las “curvas de equilibrio”.

La consigna está planteando una situación donde la temperatura es constante, y la presión es mayor que la presión de transición (es decir la presión a la cual se genera el equilibrio de fases a esa temperatura T). Pero hagámoslo más simple observando el diagrama:



Para el caso de la **sublimación**, podemos observar que a una temperatura de 0,005°C el equilibrio sólido-gas está presente a una presión de 0,002 bar. Si mantenemos la temperatura constante a 0,005°C pero la presión es mayor, la fase sólida pasará a ser la única fase estable en esas condiciones. De esta manera, la sublimación no será espontánea.

Para el caso de la **ebullición**, si nos encontramos a una temperatura de 100°C, el equilibrio de líquido-gas se llevará a cabo a 1,013 bar. En cambio, a 100°C pero a mayor presión, la única fase estable en estas condiciones será la fase líquida. Por lo tanto, la ebullición no será espontánea.

Para el caso de la **fusión**, el análisis dependerá de la forma de la curva de equilibrio sólido-líquido. La pendiente es negativa o positiva dependiendo de la relación de densidades del líquido y el sólido.

Analicemos qué sucede para el caso del agua donde la pendiente de la curva de equilibrio líquido-sólido es negativa. A una temperatura de 0,008°C, el equilibrio sólido-líquido se produce a una presión de 221,2 bar. Si aumentamos la presión manteniendo la temperatura, estaremos en la región de estabilidad del líquido. Por ende, el cambio de fase de sólido a líquido será espontáneo.



La congelación del agua tiene  $\Delta S < 0$ , dado que el sistema “se está ordenando”. A su vez, el proceso es exotérmico:  $\Delta H < 0$ . Por lo tanto, a -10°C y 1 bar,  $\Delta G < 0$ , la congelación será espontánea. Esto no contradice el segundo principio de la termodinámica ya que  $\Delta S$  del sistema es negativo, no el  $\Delta S$  del universo. Recordemos que el segundo principio de la termodinámica enuncia que la entropía del universo aumenta en cualquier proceso espontáneo.

**Problema 2**

a) La vaporización del bromo es endotérmica dado que a presión constante y en ausencia de trabajo distinto del de volumen,  $Q = \Delta H_{vap} > 0$ .

b) Para determinar si la vaporización es espontánea en estas condiciones hay que calcular  $\Delta G$  y determinar si ésta es negativa. Antes de realizar el cálculo, observemos las unidades de los datos. Hay que pasar la temperatura a unidades de K (dado que la entropía está en esas unidades) y la entalpía a J/mol.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$30,7 \cdot 10^3 \text{ J/mol} - 338 \text{ K} \cdot 92,4 \text{ J/(molK)} = -531,2 \text{ J/mol.}$$

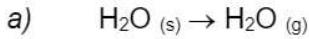
La vaporización será espontánea a 1 bar y 65°C.

c) Para hallar la temperatura a la cual se establece el equilibrio de fases, tenemos que igualar  $\Delta G$  a cero y despejar:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$$
$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{92,4 \frac{\text{J}}{\text{molK}}} = 332 \text{ K} = 59^\circ\text{C}$$

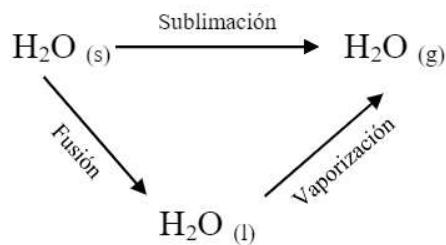
La temperatura de ebullición normal del bromo es de 59°C.

### Problema 3



Como vimos en la guía de Termodinámica,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son funciones de estado. Por lo tanto, podemos plantear un camino para llegar desde el estado inicial hasta el estado final a partir de los datos con los que contamos. Esto es, podemos estimar el valor de estos parámetros relacionando -mediante un ciclo- las ecuaciones que caracterizan a cada cambio de estado.

Recordemos que el pasaje de un compuesto en estado sólido a gaseoso corresponde al proceso de sublimación. Es decir:



De esta forma, para el proceso en estudio tendremos:

$$\begin{aligned}\Delta H_{sub} &= \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} = 51,05 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S_{sub} &= \Delta S_{fus} + \Delta S_{vap} = 187 \text{ J/K.mol}\end{aligned}$$

b) Recordemos la ecuación de la energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Calculamos el valor de  $\Delta G$  para los tres procesos, y obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G_{fus} &= 6,004 \text{ kJ/mol} - 273,01 \text{ K} \cdot 0,02198 \text{ kJ/K.mol} = 3,24 \text{ J/mol} \\ \Delta G_{vap} &= 45,05 \text{ kJ/mol} - 273,01 \text{ K} \cdot 0,165 \text{ kJ/K.mol} = 3,35 \text{ J/mol} \\ \Delta G_{sub} &= 51,05 \text{ kJ/mol} - 273,01 \text{ K} \cdot 0,187 \text{ kJ/K.mol} = -2,87 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

En los tres casos, el valor de  $\Delta G$  es similar y pequeño ( $\Delta G \approx 0$ ). Si consideramos que el error experimental es de aproximadamente 10 J/mol (tomando el error en la última cifra del valor de  $\Delta H$ ), entonces se cumple que todos los valores de  $\Delta G$  se encuentran en el intervalo  $(0 \pm 10)$  J/mol. Por lo tanto, para este valor de presión y temperatura los tres procesos se encuentran en equilibrio y las tres fases coexisten simultáneamente (**Punto Triple**).

**Problema 4**

Cuando un sistema compuesto por una sustancia pura alcanza la temperatura de equilibrio de fase para una presión dada, todo exceso de energía recibido del entorno es utilizado para ese proceso. Es decir, el calor transferido al sistema se consume en vencer las interacciones intermoleculares y en el cambio de entropía del sistema en lugar de en aumentar la temperatura. Si pensamos a la temperatura como una medida de la energía cinética de las moléculas del sistema, podemos decir que el calor que el sistema toma del ambiente no contribuye a aumentar la energía cinética de las moléculas sino a romper interacciones, no observándose un aumento de temperatura.

A los fines prácticos, el sistema se comporta como si tuviera una capacidad calorífica infinita hasta que la transición de fase se completa. En consecuencia, el cambio de temperatura es nulo durante este proceso.

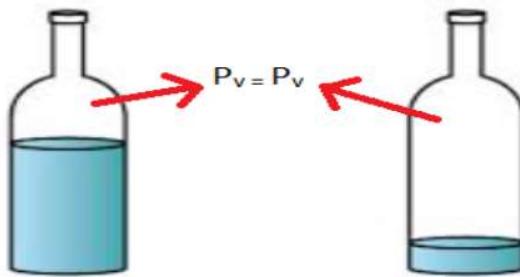
### Problema 5

La presión de vapor es una función exponencial de la temperatura; su dependencia está descripta por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- i) El volumen es una propiedad extensiva, que según la ecuación de Clausius, no presenta dependencia con la presión de vapor. Por lo que el volumen de la muestra no influye.

Un ejemplo práctico es considerar 2 botellas (tapadas) cargadas en fracciones distintas. Llegará un momento en que el vapor se equilibrará con la fase condensada y tendrá la presión de vapor ( $P_v$ ) del agua pura. Siendo esta presión la misma para ambos recipientes, independientemente del volumen que ocupan las muestras.



- ii) La presión de vapor de la muestra en cuestión si presenta dependencia con la temperatura, tal como se observa en la ecuación de Clausius. Puede pensarse que a mayor temperatura mayor será la energía cinética de las moléculas en el líquido y por lo tanto mayor su tendencia de pasar a la fase vapor.

- iii) En este caso nos preguntan como influye la presión del aire en el líquido, pero nos aclaran que el mismo no se disuelve en la muestra, por lo que seguiremos teniendo la misma fase líquida pura. Además nos dice que despreciamos el efecto Poynting (consiste en tener en cuenta como una presión externa afecta la presión de vapor del sistema). De esta manera, como la T no es afectada y la muestra se mantiene inalterada, la presión del aire no influye.

Aclaración: El efecto Poynting es un concepto que excede los niveles del curso. Al despreciar este término, se considera que lo único que puede afectar a la  $P_v$  es la temperatura o que la fase líquida deje de ser pura, por ejemplo si se hubiera disuelto aire.

### Problema 6

Se hace vacío en un recipiente de 2 dm<sup>3</sup> de capacidad que se encuentra termostatizado y conectado a un manómetro de mercurio. La temperatura, 34,6°C, coincide con la de ebullición normal (P= 1 atm) del éter etílico, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

Esta frase ya nos está dando un dato, ya que por definición a la temperatura de ebullición normal, la presión de vapor de una sustancia es igual a la presión atmosférica (1 atm) luego, P<sub>v</sub>(T=34,6 °C) = 1 atm. Teniendo en cuenta esto, pasamos a responder las preguntas

- a) Se introducen 2,0 g de éter en el recipiente. ¿Cuál es la presión que indicaría el manómetro si todo el éter se vaporizara? (suponga comportamiento ideal del vapor).

Datos que tenemos:

$$V = 2 \text{ dm}^3$$

$$T = 34,6 + 273 = 307,6 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

n → nos dan la masa introducida y la formula molecular por lo que podemos obtener n. Las masas atómicas se buscan en internet o en una tabla periódica que se tenga a mano.

$$\text{Ar C} = 12,01 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ar O} = 15,99 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ar H} = 1,00 \text{ g/mol}$$

Entonces:

$$\text{Mr} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 2 * (2 * \text{Ar}_\text{C} + 5 * \text{Ar}_\text{H}) + \text{Ar}_\text{O}$$

$$\text{Mr} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 74,03 \text{ g/mol}$$

$$n = m / \text{Mr} \rightarrow n = 2,0 \text{ g} / (74,03 \text{ g/mol}) = 0,027 \text{ mol}$$

Averiguamos la presión, suponiendo gases ideales.

$$PV = nRT$$

$$P = nRT/V$$

$$P = (0,027 \text{ mol} * 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 307,6 \text{ K}) / (2 \text{ dm}^3)$$

$$P = 0,3405 \text{ atm} \rightarrow \text{Se corrobora las unidades cancelando en la expresión anterior}$$

La presión es 0,3405 atm. Es importante indicar que esto no se contradice con que la presión de vapor a 34,6 °C es 1 atm. Lo que nos está indicando es que si uno pone 2,0 g éter etílico en un recipiente 2 dm<sup>3</sup> evacuado esta cantidad no es suficiente como para generar condensación. La condensación se alcanzará solo si la cantidad de éter es tal que la presión alcance 1 atm. Esto se ve en el siguiente punto.

b) Si se introducen 8,0 g adicionales de éter en el recipiente, ¿qué pasará? ¿Qué presión se leerá en el manómetro?

Para resolver esto sigamos la misma metodología del punto a)

Datos que tenemos:

$$V = 2 \text{ dm}^3$$

$$T = 34,6 + 273 = 307,6 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$n = n_{\text{original}} + n_{\text{agregado}}$$

$$n_{\text{original}} = 0,027 \text{ mol}$$

$$n_{\text{agregado}} = 8,0 \text{ g} / (74,03 \text{ g/mol}) = 0,108 \text{ mol}$$

$$n = 0,135 \text{ mol}$$

Averiguamos la presión

$$PV = nRT$$

$$P = nRT/V$$

$$P = (0,135 \text{ mol} * 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 307,6 \text{ K}) / (2 \text{ dm}^3)$$

**P = 1.7 atm** → Se corrobora las unidades cancelando en la expresión anterior

Ojo !! **P=1.7 atm es mayor a P<sub>v</sub>(T=34,6 °C) = 1 atm. Alcanzar la presión de 1.7 atm a 34,6 °C no es posible.** Parte de la sustancia tiene que si o si condensar hasta que la presión del gas dentro del recipiente sea 1 atm. Luego, la presión que se lee en el manómetro es de 1 atm y si se observa el recipiente por dentro habrá aparecido una fase líquida. Es decir, que **en un recipiente cerrado un gas que se encuentra en equilibrio termodinámico no puede tener mayor presión que la presión de vapor de esa sustancia a esa temperatura.**

c) Al sistema del punto (b) se le introducen 200 cm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> medidos en CNPT (suponer comportamiento ideal). Calcule la presión parcial de N<sub>2</sub>, la presión parcial de éter y la presión total que indicará el manómetro. Suponga que el N<sub>2</sub> no es soluble en éter.

En N<sub>2</sub> es un gas que no interacciona con el éter etílico, por lo que ambos se comportan de manera independiente. La **presión total** en el sistema viene dada entonces por la **suma de las presiones parciales** de ambos gases.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{eter}} + P_{\text{N}_2}$$

La presencia de N<sub>2</sub> no afectará las propiedades del éter etílico por lo que **presión parcial será su presión de vapor 1 atm.**

Cálculo de la Presión parcial de N<sub>2</sub>. Utilizamos gases ideales PV=nRT.

Datos que tenemos:

$$V = 2 \text{ dm}^3$$

(OJO! NO SON LOS 200 cm<sup>3</sup> EL GAS SE INTRODUCE EN EL RECIPIENTE EN DONDE ESTABA EL ÉTER ETÍLICO QUE TIENE 2 dm<sup>3</sup>)

$$T = 34,6 + 273 = 307,6 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

n → El número de moles nos lo da indirectamente la frase “se le introducen 200 cm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> medidos en CNPT”

CNPT: condiciones normales de presión y temperatura me indica que la presión es 1 atm y la temperatura es 273 K

Entonces tengo 200 cm<sup>3</sup> que se midieron a 1 atm y 273 K

$$PV = nRT$$

$$n = PV/RT$$

$$n = 1 \text{ atm} * 0.200 \text{ dm}^3 / (0.082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * 273 \text{ K})$$

$$n = 0,0089 \text{ mol}$$

Se introdujeron entonces 0.0089 mol a nuestro recipiente de 2 dm<sup>3</sup> a 34.6 °C

$$PV = nRT$$

$$P = nRT/V$$

$$P = (0,0089 \text{ mol} * 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 307,6 \text{ K}) / (2 \text{ dm}^3)$$

**P = 0,112 atm** → Se corrobora las unidades cancelando en la expresión anterior

**Recapitulando P<sub>N2</sub>=0,112 atm; P<sub>eter</sub>= 1 atm; P<sub>total</sub>=P<sub>eter</sub>+P<sub>N2</sub>=1,112 atm**

### Problema 7

Los grados de libertad corresponden a la cantidad de variables (propiedades) que son necesarias indicar para definir completamente un sistema y se calculan de acuerdo a la ecuación:

$$V = C - F + 2 - r$$

Donde **V** son los grados de libertad, **C** el número de componentes, **F** el número de fases y **r** son restricciones que puedan aplicarse.

- a. Componentes: 1 (H2O)

Fases: 2 (líquida y vapor)

Restricciones: 1. El punto crítico es el extremo de la curva de equilibrio, el último punto donde coexisten ambas fases y donde su densidad es la misma (esta es la restricción).

$$V = 1 - 2 + 2 - 1 = 0$$

**No hay grados de libertad.** Esto significa que no es necesario dar ninguna variable para definir el sistema, y es así porque el punto crítico es único. Si quitamos la restricción de igualar las densidades, podría ser cualquier punto de la curva de equilibrio y sería necesario dar p o T.

- b. Componentes: 3 (CaCO3, CO2 y CaO)

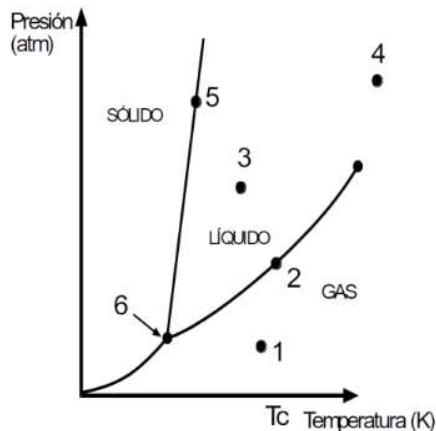
Fases: 3 (dos fases sólidas diferentes y un gas)

Restricciones: 1 (dada por la estequiometría de la reacción)

$$V = 3 - 3 + 2 - 1 = 1$$

**Hay un grado de libertad.** Es decir, es preciso conocer una variable para definir en qué estado está el sistema, p o T, por ejemplo (parte de esto se va a entender más cuando veamos Equilibrio Químico).

### Problema 8



Regla de las fases: nos permite saber el número de grados de libertad termodinámicos de un sistema ( $v$ ):  $v = C - F + 2 - R$

donde  $C$  es el número de componentes del sistema,  $F$  es el número de fases, y  $r$  el número de restricciones presentes (por ejemplo, que alguna concentración esté fija por alguna reacción).

**1:** Estamos en la zona correspondiente al estado gaseoso de la sustancia en estudio. Hay 1 componente, y 1 fase. No tenemos restricciones y entonces  $v = 2$ . Esto quiere decir que para describir al sistema necesito 2 variables independientes, como serían la temperatura y la presión.

**2:** Ahora estamos en la curva de coexistencia gas-líquido. Tenemos 1 componente y 2 fases, entonces, ahora,  $v = 1$ . En este caso, sólo necesito una variable para describir el sistema, como estoy sobre la curva de coexistencia, si se conoce la temperatura puede conocerse la presión o viceversa.

**3:** Estamos en la zona del líquido, las condiciones son parecidas a 1. 1 componente y 1 fase, con lo que  $v = 2$ .

**4:** Nuevamente estamos en una zona donde no hay coexistencia de fases, hay una sola. En este caso es un fluido supercrítico, pero nuevamente, al haber 1 componente y 1 sola fase, se tiene  $v = 2$ .

**5:** Estamos sobre una curva de coexistencia, en este caso líquido-gas. Con 2 fases y 1 componente, de manera similar al punto 2, tenemos **v = 1**. Me alcanza una variable para definir al sistema.

**6:** Estamos en el punto el que se encuentran las tres curvas de coexistencia y encontramos fase sólida, líquida y gaseosa: estamos en el **punto triple**. Con 3 fases y 1 componente, **v = 0**. El estado del sistema está definido por una única combinación de presión y temperatura, no tengo ningún grado de libertad.

b) Vemos que las pendientes ( $\Delta P/\Delta T$ ) de las curvas de coexistencia sólido-gas, sólido-líquido, y líquido-gas son todas mayores a 0. ¿Cómo podemos interpretar esto?

La ecuación de Clausius relaciona este cociente con el cociente entre el cambio de entropía y de volumen molar para la transición de fase (TF) correspondiente. Además, teniendo en cuenta que en condición de equilibrio de fases  $\Delta G_{TF}=0$ , entonces,  $\Delta H_{TF} = T\Delta S_{TF}$ .

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta \bar{S}_{TF}}{\Delta \bar{V}_{TF}} = \frac{\Delta \bar{H}_{TF}}{T_{TF} \Delta \bar{V}_{TF}}$$

La pendiente de las rectas puede interpretarse entonces en función de los cambios de entropía y de volumen molar asociados a la transición de fase:

$$\text{pendiente} = \frac{(\bar{S}_{\text{fase 2}} - \bar{S}_{\text{fase 1}})}{(\bar{V}_{\text{fase 2}} - \bar{V}_{\text{fase 1}})}$$

Para la curva sólido → gas:  $\Delta S_{TF} > 0$ : la entropía del sistema aumenta al pasar de la fase sólido a la gaseosa, ya que aumentan los grados de libertad del sistema (el gas está más “desordenado” que el sólido). Lo mismo ocurre para las transiciones líquido → gas y sólido → líquido, aunque en menor medida en este último caso.

Por otra parte, la diferencia en el volumen molar también sigue la misma tendencia:  $\Delta V_{TF} > 0$ : el volumen del sistema aumenta al pasar de fase líquida o sólida a gaseosa, y, aunque hay excepciones notables como el agua, en general también al pasar de la fase sólida a fase líquida como es el caso de la sustancia de la figura.

Entonces, tanto numerador como denominador de la ecuación de Clausius resultan mayores a 0, dando como resultado una pendiente positiva  $\Delta p/\Delta T$  en el gráfico.

¿Qué pasa con el signo de  $\Delta H_{TF}$ ? En todos los casos será positivo ya que debe entregarse energía al sistema para que se rompan las interacciones intermoleculares existentes en cada fase y se produzca el cambio de fase.

El punto de ebullición varía mucho con la presión ya que involucra un cambio de volumen molar mucho más significativo que el correspondiente a la transición sólido-líquido.

$$\Delta T/\Delta p = \Delta V_{TF}/\Delta S_{TF} \rightarrow \Delta V_{TF L \rightarrow G} \text{ es grande en comparación con } \Delta V_{TF S \rightarrow L}$$

**Problema 9**

a) Para construir el diagrama de fases ( $P$  vs  $T$ ) del agua tenemos los datos provistos por el problema y también los que conocimientos propios (\*).

Punto triple:  $0,01^{\circ}\text{C}$  y 4,58 Torr

Punto crítico:  $374^{\circ}\text{C}$  y  $1,66 \times 10^5$  Torr

(\*)Punto de ebullición normal:  $100^{\circ}\text{C}$  y 760 Torr (= 1 atm)

(\*)Punto de fusión normal:  $0^{\circ}\text{C}$  y 760 Torr

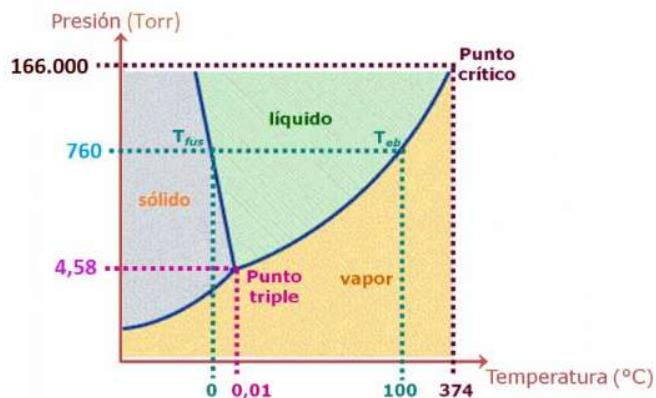


Figura 1. Diagrama de fases del agua construido con los puntos de  $P$  y  $T$  antes mencionados

Los ejes de la figura 1 no están a escala. Sería bueno que se construya a escala por lo menos hasta 760 Torr y  $100^{\circ}\text{C}$ , para facilitar las conclusiones que saquemos de ahora en adelante utilizando el diagrama.

Ahora hay que ubicar en el gráfico los puntos ( $P,T$ ) de los incisos i a iv (Figura 2)

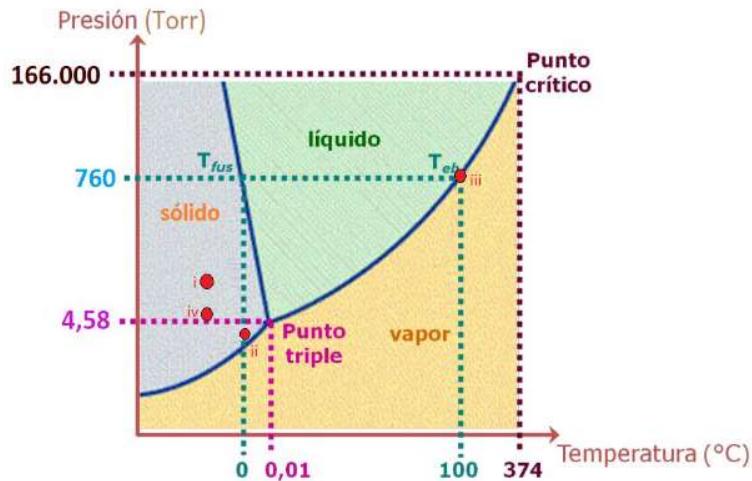


Figura 2. Diagrama de fases del agua con los puntos i a iv indicados en rojo.

## i) Líquido a sólido

A -10°C y 200 Torr, el agua se encuentra en estado sólido según el diagrama. Por lo tanto, al someter agua líquida a estas condiciones de P y T, el cambio de estado será espontáneo ( $\Delta G < 0$ ).

## ii) Sólido a líquido

A 0°C y 4 Torr, el agua se encuentra en estado sólido según el diagrama. Por lo tanto, no será espontáneo ( $\Delta G > 0$ ) que el agua en estado sólido cambie de fase a líquido.

## iii) Vapor a líquido

A 100°C y 760 Torr, el agua se encuentra justo sobre el límite entre estado líquido y vapor, ya que a esas condiciones corresponde el punto de ebullición normal. Esto quiere decir que se está en equilibrio entre líquido y vapor, por lo tanto  $\Delta G = 0$ .

## iv) Sólido a vapor

A -10°C y 4,45 Torr, el agua se encuentra en estado sólido según el diagrama. Por lo tanto, al igual que en ii, no será espontáneo el cambio de fase de sólido a gas ( $\Delta G > 0$ ).

b) Ahora tenemos el  $\Delta H_{\text{vap}}$  del agua (a 100°C), el dato de que a 1 atm, el agua ebullie a 100°C, y queremos conocer a qué temperatura ebullirá a 2 atm. Todos estos datos son los necesarios para utilizar la ecuación de Clapeyron-Clausius (Figura 3)

$$T_1 = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ/mol} = 40.700 \text{ J/mol}$$

$$P_{T_1} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{T_2} = 2 \text{ atm}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K . mol}$$

$$\ln \frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Figura 3. Ecuación de Clapeyron-Clausius

$$\text{Si despejamos } T_2, \text{ obtenemos que: } \ln \frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} \times \left( \frac{-R}{\Delta H} \right) + \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Haciendo los cálculos  $1/T_2 = 0,00254 \text{ K}^{-1}$ , entonces  $T_2 = 393,8 \text{ K}$  o  $120,8^\circ\text{C}$

Como  $T_1$  y  $T_2$  son temperaturas no muy alejadas, fue correcto haber usado Clapeyron Clausius suponiendo que  $\Delta H_{\text{vap}}$  es constante en un rango de temperatura de 20°.

c) Estamos con la misma pregunta que en b), usamos el  $\Delta H_{\text{vap}}$  dado anteriormente y sabemos que a 760 Torr (1 atm) el agua ebullie a 100°C. Utilizamos nuevamente Clapeyron-Clausius con ambas presiones en Torr.

Obtenemos que  $T_2$ , la temperatura de ebullición del agua a 680 Torr es 369,9 K o 96,9°C.

d) Para este punto vamos a volver al diagrama de fase, para entender que cambios ocurrirán.

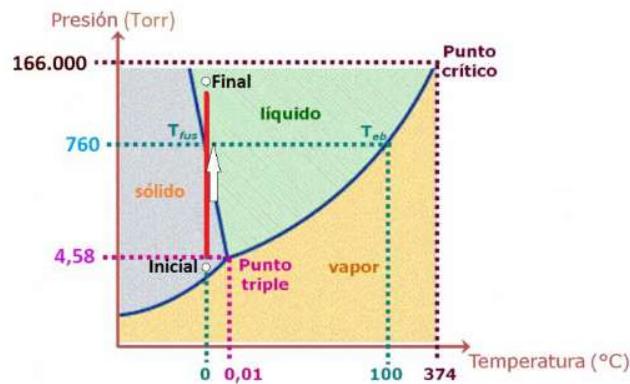
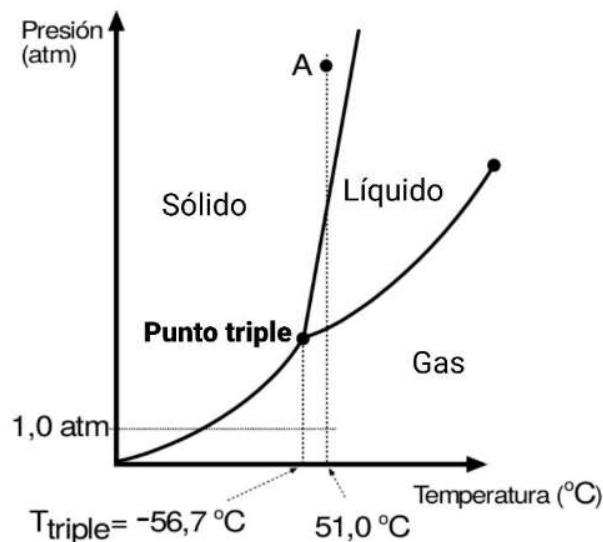


Figura 4. Diagrama de fases del agua, los puntos blancos indican el estado inicial y final del sistema.

Vemos que debido a que la curva de equilibrio sólido-líquido tiene una pendiente negativa, es posible, a 0°C obtener agua líquida al aumentar la presión.

### Problema 10

a) Primero debemos asignar las fases en el diagrama de fases. En vez de memorizarlo, vamos a pensar las condiciones que son necesarias para estabilizar cada fase. Primero, si la temperatura es muy baja y la presión no muy baja, sabemos que vamos a tener un sólido (pensar en el freezer). Entonces la zona de la izquierda será el sólido. Ahora, si la temperatura es suficiente mente alta y la presión no muy alta, va a ser un gas. Si la presión es alta, podemos tener otras fases, pero notar que lo que describimos es la zona grande de abajo. El que queda será el líquido.



Ahora que tenemos las fases definidas, veamos que pasa cuando hacemos el proceso que plantea. Inicialmente estamos en el punto A, es decir, en un sólido. Luego de disminuye la presión a temperatura constante, es decir, sigue la línea punteada vertical que pasa por el punto A.

Cuando bajamos la presión suficiente para tocar la línea negra de coexistencia sólido líquido se forma la primera gota de líquido y procede hasta formar todo líquido. Luego se sigue disminuyendo la presión hasta la siguiente línea de coexistencia (líquido-vapor, técnicamente se llama vapor cuando un gas está en contacto y equilibrio con su líquido, pero es un nombre nada más) donde se forma la fase gas. Resumiendo:

Punto A (Sólido) → Coexistencia s-l → Líquido → Coexistencia l-v → Gas

b) En este punto debemos discutir una característica particular del diagrama de fases: el punto triple (ver diagrama en punto "a"). En este punto, las tres fases coexisten. Buscar en Youtube punto triple o "triple point" en inglés para ver videos de que pasa en estas condiciones. Pero una consecuencia de la existencia del punto triple (en realidad de la forma del diagrama) es que, a presiones por debajo del punto triple la fase líquida es inestable, en decir, no hay temperatura a la que se forma líquido. Para el CO<sub>2</sub>, la presión

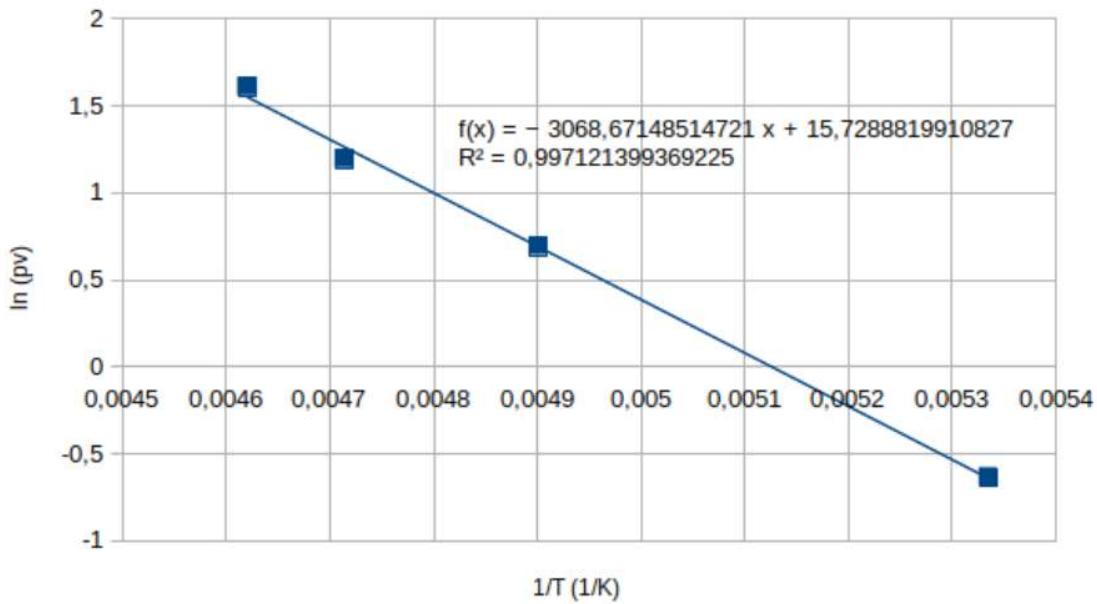
del punto triple es mayor a 1 atm, es decir que, a presión atmosférica la fase líquida de CO<sub>2</sub> es inestable. Si quieren buscar en Youtube CO<sub>2</sub> líquido o “liquid CO<sub>2</sub>” y ver que se puede formar esta fase, pero sólo a presiones altas.

c) Segundo Clapeyron-Clausius:

$$\ln(p_v) = -\frac{\Delta H_{sub}^{\circ}}{R} \frac{1}{T} + A$$

Donde A es una constante. Si graficamos ln(pv) vs. 1/T (en K!!) podemos sacar ΔH<sub>sub</sub><sup>°</sup> de la pendiente (suponiendo que ΔH<sub>sub</sub><sup>°</sup> no cambie en ese rango de temperatura).

T (°C)	T (K)	p <sub>v</sub> (bar)	1/T (1/K)	ln(pv)
-85.7	187.45	0.53	0.005335	-0.63488
-69.1	204.05	2	0.004901	0.693147
-61	212.15	3.3	0.004714	1.193922
-56.7	216.45	5	0.00462	1.609438



Entonces, vemos de la pendiente (excel arroja muchas cifras más de las que sabemos son significativas):

$$-\frac{\Delta H_{sub}^{\circ}}{R} = -3068,7 \text{ K}$$

$$\Delta H_{sub}^{\circ} = 25,51 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando R = 8,314 J/K.mol y 1 kJ = 1000 J.

Por último, la temperatura de sublimación normal ( $T^{\circ}_{sub}$ ) es aquella a la cual la presión de vapor del sólido es igual a la atmosférica (1 bar). Reemplazamos dicho valor en la recta obtenida:  $\ln(1) = -3068,7 \text{ K} \frac{1}{T^{\circ}_{sub}} + 15,73$ , llegando al resultado  $T^{\circ}_{sub} = 78,06 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Problema 11

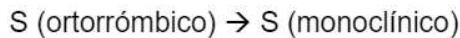
Antes de comenzar a resolver el ejercicio es importante analizar cómo cambia el diagrama de fases convencional (3 fases), con la presencia de otra fase sólida:

- Se observa que la curva de equilibrio de fases entre los sólidos A y B es recta, debido a que son fases condensadas (lo mismo que ocurre entre sólido y líquido, ver ecuación de Clausius).
  - Tenemos dos puntos triples: En el primero coexisten las fases sólidas A y B con el líquido, mientras que en el segundo punto triple coexisten la fase B, el líquido y el vapor.
- a) Mirando el gráfico de equilibrio de fases, vemos que a 25º y 1 bar la fase estable es el sólido A. Por lo tanto, si planteamos cualquier proceso de cambio de fase que involucre al sólido A como producto (a 25ºC y 1 bar):



Obtendremos un cambio de energía libre de Gibbs negativo, dado que dicho proceso será espontáneo. De la misma manera, si el proceso parte del sólido A a cualquier otra fase tendrá un  $\Delta G > 0$ .

Teniendo esto en mente, planteamos el cambio de fase entre las dos fases sólidas del azufre:



Para este proceso se nos presentan dos posibilidades, si  $\Delta G < 0$ , entonces el azufre monoclínico es la fase A. Mientras que si  $\Delta G > 0$  el azufre ortorrómbico es la fase A.

El cálculo de  $\Delta G^\circ$  requiere conocer los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la reacción planteada.  $\Delta H^\circ$  es dato y  $\Delta S^\circ$  puede calcularse:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{monoclínico}) - S^\circ(\text{ortorrómbico}) = 32,8 \text{ J/Kmol} - 32,0 \text{ J/Kmol} = 0,8 \text{ J/Kmol}$$

Por lo tanto:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 340 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot 0,8 \text{ J/Kmol} = 101,6 \text{ J/mol}$$

El proceso planteado no es espontáneo (es espontáneo en el sentido inverso), por lo tanto, la fase estable a 25º C y 1 bar es el azufre ORTIRRÓMBICO.

- b) En base a lo planteado en el ítem anterior el sólido A es el azufre ORTIRRÓMBICO.

- c) Para conocer la relación entre las densidades de ambos sólidos debemos ir a la ecuación de Clausius, y analizar los signos de los términos presentes:

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{eq} = \frac{\Delta S_{cf}}{\Delta V_{cf}}$$

$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{eq}$  es la pendiente de la curva de equilibrio entre ambos sólidos, que por el gráfico podemos ver que es positiva.

$\Delta S$  es la variación de entropía para el proceso S (ortorrómbico)  $\rightarrow$  S (monoclínico), esto fue calculado en el ítem a), 0,8 J/Kmol, positiva.

Por lo tanto, la variación de volumen ( $\Delta \bar{V}$ ) es positiva, es decir, el  $\bar{V}$  (S, monoclínico)  $>$   $\bar{V}$  (S, ortorrómbico)

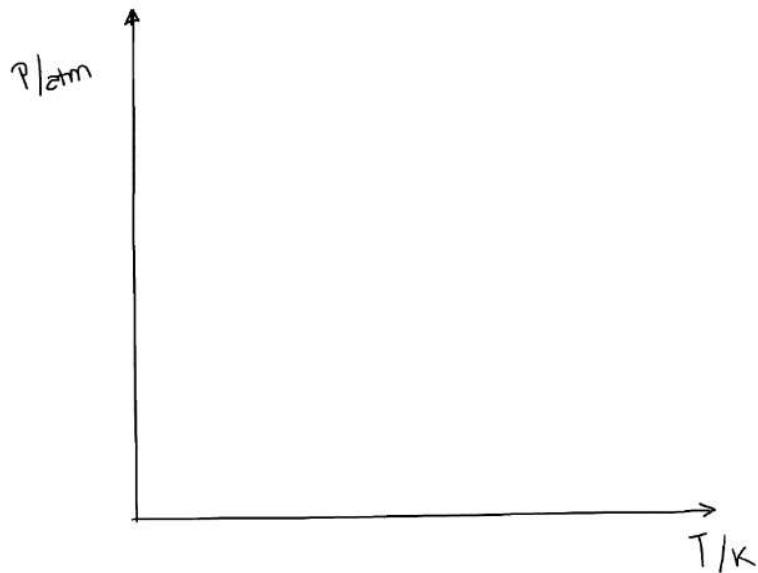
Teniendo en cuenta la relación entre volumen molar ( $\bar{V}$ ) y densidad ( $\bar{\delta}$ ):

$$\bar{V} = \frac{1}{\bar{\delta}}$$

$$\bar{\delta}(S, \text{monoclínico}) < \bar{\delta}(S, \text{ortorrómbico})$$

**Problema 12**

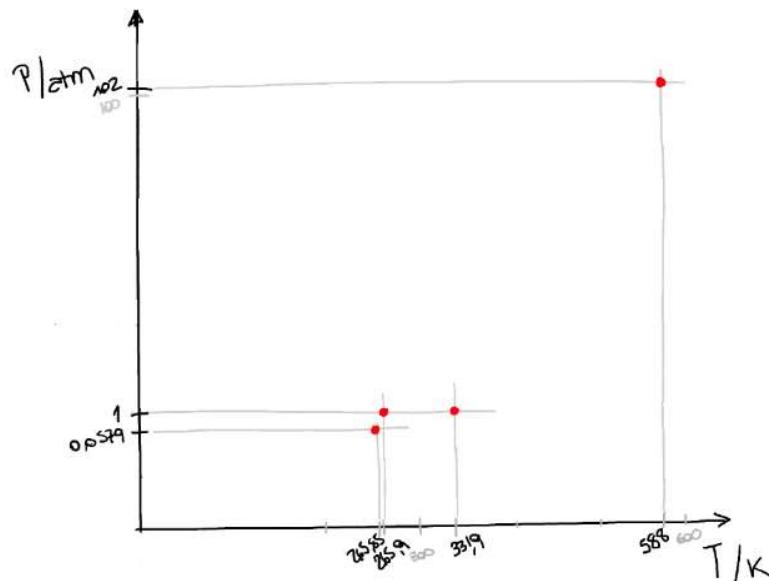
a) Tenemos que dibujar el diagrama de fases de  $\text{Br}_2$ . Les recomiendo hacerlo a mano para practicar, no pretendemos que sea perfecto, sino que sea conceptualmente consistente. Sabemos que los mismos son diagramas de  $p$  vs  $T$  para sustancias puras que describen qué estados de agregación son estables en distintas condiciones, con lo cual ya sabemos cómo serán los ejes:



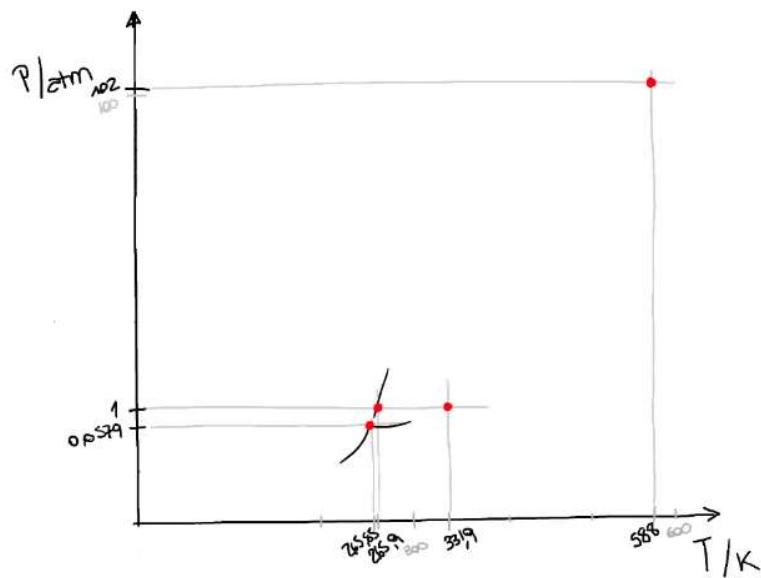
¿Qué tenemos para llenar este diagrama? Los datos del ejercicio son:

Datos: punto triple = (265,85 K, 0,0579 atm), punto crítico = (588 K, 102,05 atm), temperatura de fusión normal (265,90 K), temperatura de ebullición normal (331,9 K).

En estos datos hay cuatro puntos. Los dos primeros son evidentes, los otros dos no explicitan el valor de presión al que se corresponden las temperaturas, pero sabemos que las temperaturas de transición **normales** son aquellas que se corresponden al equilibrio a 1 bar (que a fines de este ejercicio tomaremos = 1 atm). Ubicamos entonces estos cuatro puntos en nuestro diagrama:

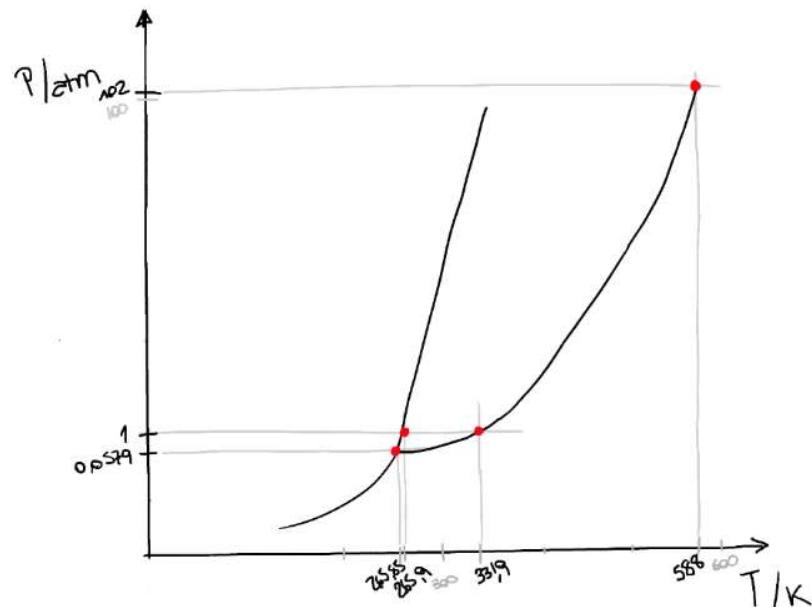


Ahora tenemos que dibujar las curvas de equilibrio de fases. Para esto usamos lo que sabemos: el punto triple es el punto en que están en equilibrio la fase líquida, sólida y vapor, con lo cual debe ser el punto de confluencia entre esas tres curvas:

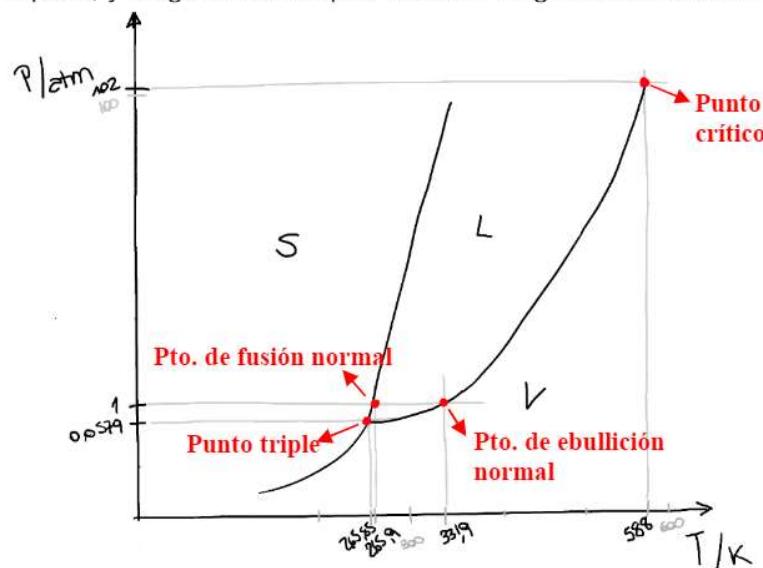


El punto crítico, por otro lado, es el punto que marca el final de la curva de equilibrio líquido-vapor. Como ya vieron en otros diagramas de fase, en general los equilibrios fase condensada-vapor tienen forma curva, mientras que el equilibrio entre fases condensadas tiene forma de recta.<sup>1</sup> Como no nos dan información de lo contrario, suponemos que el Br<sub>2</sub> tiene una única fase sólida, es decir, que no presenta alótropos. Entonces si dibujamos las curvas de equilibrio teniendo esto en cuenta y uniendo los puntos:

<sup>1</sup> Por *fases condensadas* nos referimos a la fase líquida y fases sólidas.



Ya casi tenemos todo, lo único que falta es identificar los rótulos que nos pidieron en la consigna y las regiones de estabilidad de cada estado de agregación. Si alguna vez entran en duda con esto, fíjense que a bajas temperaturas siempre va a ser más estable la fase sólida y a medida que aumente la temperatura se van haciendo más estables primero la fase líquida, y luego la fase vapor. Nuestro diagrama de fases entonces queda:



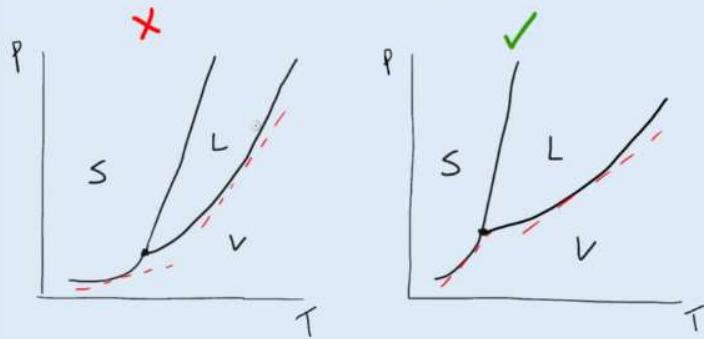
### CHISME QUÍMICO: El diagrama de fases y la Ecuación de Clausius

Si recuerdan la Ecuación de Clausius, donde "tr" es transición:

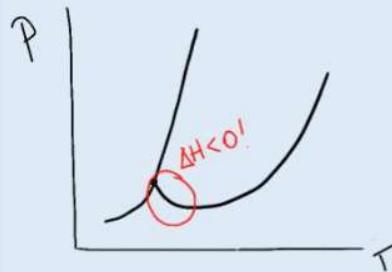
$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

La misma nos da información valiosa sobre la pendiente de las curvas de equilibrio en los diagramas de fase:  $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{eq}$

Cuando uno dibuja a mano puede cometer ciertas desprolijidades que se traducen en incongruencias termodinámicas. En esta materia no consideramos que este tipo de errores sean errores graves, pero sí está bueno que vayan teniendo en cuenta que cuando dibujan gráficos siempre tienen que estar atentos al significado físico detrás de los mismos. Veamos dos errores comunes en diagramas de fase:



Como la entalpía está dentro de la pendiente, como describe la Ecuación de Clausius, cuanto mayor sea la pendiente de una curva de equilibrio, mayor es entonces el  $\Delta H$  de la transición de fase involucrada. Por lo general,  $\Delta H_{sub} > \Delta H_{fus}$ , porque para sublimar una sustancia pura debe entregarse más energía para vencer más interacciones intermoleculares (el  $\Delta V$  asociado de pasar de una fase condensada a gas es comparable en los dos casos). Entonces, en el diagrama de fases, la curva de equilibrio de sublimación debe tener una pendiente más marcada que la curva de equilibrio de vaporización.



Si les queda una panza muy marcada cuando dibujan la curva de vaporización, fíjense que a nivel físico lo que pasaría es que estarían definiendo una zona donde  $\Delta H_{vap} < 0$ , es decir donde el sistema libera energía para vencer interacciones intermoleculares entre moléculas... una incongruencia termodinámica.

- b) Para estimar el valor de entalpía de vaporización podemos recurrir a la Ecuación de Clapeyron-Clausius:

$$\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = - \frac{\Delta H_{transición}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La misma se obtiene de la Ecuación de Clausius **bajo la suposición de que la entalpía de la transición es constante en el rango de temperaturas consideradas**. Para despejar  $\Delta H$  necesitamos conocer dos puntos de la curva de equilibrio. En nuestro caso, tenemos tres: el punto triple, el punto crítico y el punto de ebullición normal. En principio podríamos elegir cualquier par, pero un buen criterio para decidir es elegir el par que tenga menor diferencia de temperatura entre sí, para trabajar en condiciones en que la suposición de  $\Delta H$  sea razonable (si usamos por ejemplo el punto crítico y el punto triple, por ejemplo, estaríamos abusando un poco de la suposición).

Tomando todo esto en cuenta, tenemos:

$$\Delta H_{vap} = - \frac{\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \cdot R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

$$\Delta H_{vap} = - \frac{\ln \left( \frac{0,0579 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right) \cdot 8,314 \text{ J/K.mol}}{\frac{1}{265,85 \text{ K}} - \frac{1}{331,9 \text{ K}}}$$

$$\boxed{\Delta H_{vap} = 31,64 \text{ kJ/mol}}$$

### CHISME QUÍMICO

Notar que  $\Delta H_{vap} > 0$ , ¿esto está bien? ¡Sí! Porque para evaporar siempre va a ser necesario **entregar** energía al sistema.

c) Si miramos la Ecuación de Clausius:

$$\frac{dp}{dT} \Big|_{eq} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

Vemos que nos asocia la pendiente de la curva de equilibrio ( $\frac{dp}{dT} \Big|_{eq}$ ) con la diferencia de entropía de la transición y la diferencia de volumen de la misma, y si usamos la conversión entre entropía y entalpía en el equilibrio (donde  $\Delta G=0$ ), podemos trabajar con entalpía. Tenemos que evaluar qué va a pasar con el signo de  $\Delta V$  para poder razonar qué va a pasar con  $\Delta p$ .

Como queremos comparar la densidad del bromo líquido con la del bromo sólido, la curva de equilibrio que tenemos que considerar es la que corresponde a la fusión:

$$\Delta S_{fus} = S_{liq} - S_{sol} > 0$$

Como pueden ver arriba, el cambio de entropía durante la fusión es positivo, porque las moléculas en estado líquido tienen más grados de libertad que en estado sólido. Por otro lado, el valor de la pendiente también es positivo, porque podemos ver en el gráfico que la curva de equilibrio líquido-vapor tiene tendencia creciente. Entonces:

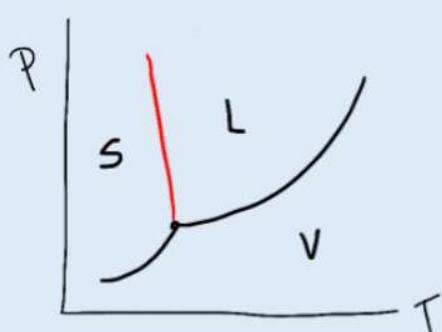
$$\begin{aligned} \Delta V_{tr} &= V_{liq} - V_{sol} > 0 \\ V_{liq} &> V_{sol} \\ \rho_{liq} &< \rho_{sol} \end{aligned}$$

$$\boxed{\rho_{sol} > 3,103 \text{ g/mL}} \quad (\text{V es inversamente proporcional a } \rho)$$

### CHISME QUÍMICO: El diagrama de fases del agua

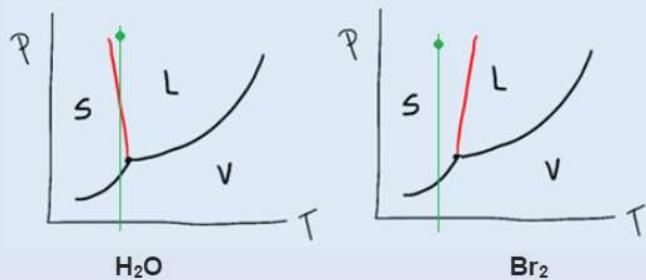
La densidad del agua sólida es menor que la densidad del agua líquida, a diferencia de lo que pasa con el bromo. Es por esto, por ejemplo, que los glaciares flotan en el océano. Y esto, si bien a nosotros nos puede parecer lo más intuitivo del mundo, es una particularidad que se debe a las interacciones intermoleculares propias del agua: la formación de múltiples enlaces de hidrógeno en la fase sólida “fuerza” una mayor distancia entre las moléculas que la que existe en fase líquida, resultando en la disminución relativa de la densidad.

Lo que es más, como  $\Delta S_{\text{fus}} > 0$ , pero  $\Delta \rho_{\text{fus}} < 0$ , la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido para el agua es negativa, y el diagrama de fases queda:



Esto no es lo más frecuente y la mayoría de los diagramas de fase que vamos a ver en esta materia van a tener la pinta del del bromo.

Otro detalle interesante para pensar comparando estos dos diagramas es que a altas presiones predominarán las fases que tengan mayor densidad. Si nos paramos a una temperatura fija y empezamos a subir la presión, necesariamente el volumen disminuye y la densidad aumenta. Noten que en el caso del agua, a altas presiones la fase que predomina es la líquida, mientras que para el bromo es la fase sólida, en ambos casos, estas fases son las más densas.



**Problema 13**

a) Proceso en estudio:  $C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante})$

Calculamos entalpía y entropía estándar de la reacción: a 1 bar y 298K.

$$\Delta\bar{H}^\circ = \bar{H}_{f,\text{diamante}}^\circ - \bar{H}_{f,\text{grafito}}^\circ = 1,896 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\bar{S}^\circ = \bar{S}_{\text{diamante}}^0 - \bar{S}_{\text{grafito}}^0 = 2,377 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} - 5,740 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} = -3,363 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$$

$$\Delta\bar{G}^\circ = \Delta\bar{H}^\circ - T \cdot \Delta\bar{S}^\circ = 1,896 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\text{K} \left( -0,003 \frac{\text{kJ}}{\text{K.mol}} \right)$$

$$\Delta\bar{G}^\circ = 2,898 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0$$

La diferencia de energía libre,  $\Delta G^\circ$ , es positiva, por lo tanto, la conversión de grafito a diamante efectivamente no es un proceso espontáneo.

b) Para responder la pregunta tengo que ver si existe  $T$  tal que  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  sea menor a 0. Suponiendo que ni la variación de entropía ni la variación de entalpía dependen de la temperatura, podemos decir entonces que  $\Delta H^\circ$  para la reacción es siempre positivo, y  $\Delta S^\circ$  es siempre negativo. Por lo tanto, para cualquier valor de  $T$  (que sólo puede tener valores positivos, en K!),  $\Delta G^\circ$  será positivo: la reacción no es espontánea a 1 bar.

c) El diamante posee mayor densidad, por lo cual tendrá un menor volumen molar que el grafito. El aumento de presión favorecerá la forma más densa, por lo tanto, favorecerá la formación de diamante. Por otro lado, el signo de la pendiente  $dp/dT$  para el equilibrio entre estas fases será positivo.

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{eq} = \frac{\Delta S_{TF}}{\Delta V_{TF}} < 0 > 0$$

### Problema 14

Sistema	Interacciones	
	Inicial	Final
NaCl en agua	Iónicas (NaCl); VdW, dipolo y puente H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Ión-dipolo, VdW
Sacarosa en etanol	VdW, dipolo, puente H	VdW, dipolo-dipolo, puente H
Oxígeno en agua	VdW ( $\text{O}_2$ ); VdW, dipolo y puente H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Dipolo-dipolo inducido, VdW
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y $\text{CCl}_4$	Dipolo y VdW ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); VdW ( $\text{CCl}_4$ )	Dipolo-dipolo inducido, VdW

Para analizar las energías involucradas en el proceso de disolución, repasemos un poco lo visto en la sección 6.1.2.5 “Sistemas de dos componentes y soluciones ideales”

El  $\Delta H_{\text{disolución}}$  puede tener cualquier signo, dependiendo del balance de las interacciones. Si analizamos la termodinámica del proceso de mezclado a  $T$  y  $p$  constantes, la magnitud que nos conviene utilizar es el cambio de energía molar de Gibbs,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

El último término es la contribución entrópica al proceso de disolución y siempre es negativo, dado que **el  $\Delta S_{\text{disolución}}$  entre dos líquidos miscibles es siempre positivo** porque en un proceso de mezcla aumenta el desorden del sistema (en la mezcla las moléculas se pueden organizar en un número mayor de configuraciones distintas que en el caso de las sustancias puras).

Si los componentes A y B tienen interacciones similares, tendremos  $\Delta H_{\text{disolución}} \sim 0$  y, por lo tanto,  $\Delta G_{\text{disolución}} = -T\Delta S_{\text{disolución}}$ . Este es el concepto de **solución ideal**.

Si las interacciones favorecen el mezclado,  $\Delta H_{\text{disolución}}$  será negativo, y la disolución será más espontánea que en una mezcla ideal. Por otro lado si las interacciones no favorecen el mezclado, el  $\Delta H_{\text{disolución}}$  será positivo, y podrá ocurrir miscibilidad parcial.

Teniendo en cuenta estos conceptos, podemos concluir las siguientes entalpias de disolución para las distintas mezclas:

- NaCl en agua:  $\Delta H_{\text{disolución}} < 0$
- Sacarosa en etanol :  $\Delta H_{\text{disolución}} < 0$
- Oxígeno en agua:  $\Delta H_{\text{disolución}} < 0$  (aunque se favorece termodinámicamente su disolución, no es tan favorecida como los casos anteriores. Ver las interacciones involucradas)

- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CCl<sub>4</sub> Si bien es en general difícil predecir que mezcla se comportará idealmente con los datos provistos, por la similitud molecular y el tipo de interacciones intermoleculares entre los puros, esta mezcla es la que más se acerca a la idealidad. Por lo que  $\Delta H_{\text{disolución}} \sim 0$ .

**Problema 15**

a) Falsa. En una solución ideal no se libera ni consume calor al prepararla. Las interacciones entre moléculas de distintos componentes son similares a las interacciones entre moléculas del mismo componente. Es por esto que  $\Delta H = 0$  y la mezcla de los componentes es espontánea ya que  $\Delta G$  depende solamente del aumento de la entropía ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ).

b) Verdadera. Esto se conoce como aumento ebulloscópico, la única condición es que valga la Ley de Raoult. Al agregar un soluto, la fracción molar del líquido disminuye ( $X_A$ ) y por lo tanto su presión de vapor  $p_A$  también ( $p_A = p_A^\circ \cdot X_A$ ), por ende, hay que aumentar más la temperatura para lograr que  $p_A$  iguale a la presión externa, es decir, para llegar al punto de ebullición.

c) Verdadero.

$$p_A^\circ = p_B^\circ \text{ a una dada temperatura (*)}$$

$$p_{\text{total}} = p_A^\circ \cdot X_A + p_B^\circ \cdot X_B = p_A^\circ \cdot X_A + p_A^\circ \cdot X_B = p_A^\circ \cdot (X_A + X_B) = p_A^\circ. \text{Más brevemente, } p_{\text{total}} = p_A^\circ$$

↓  
Condición (\*)

↓  
Las fracciones molares de todos los  
componentes de una mezcla suman 1

Por otro lado, sabemos que  $p_{\text{total}} \cdot y_A = p_A^\circ \cdot X_A$ , entonces, si  $p_{\text{total}} = p_A^\circ$ ,  $X_A$  tiene que ser igual que  $y_A$  (idem para el componente B).

**Problema 16.**

La siguiente figura muestra las estructuras de los componentes en estudio:

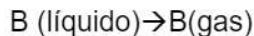


n-hexano



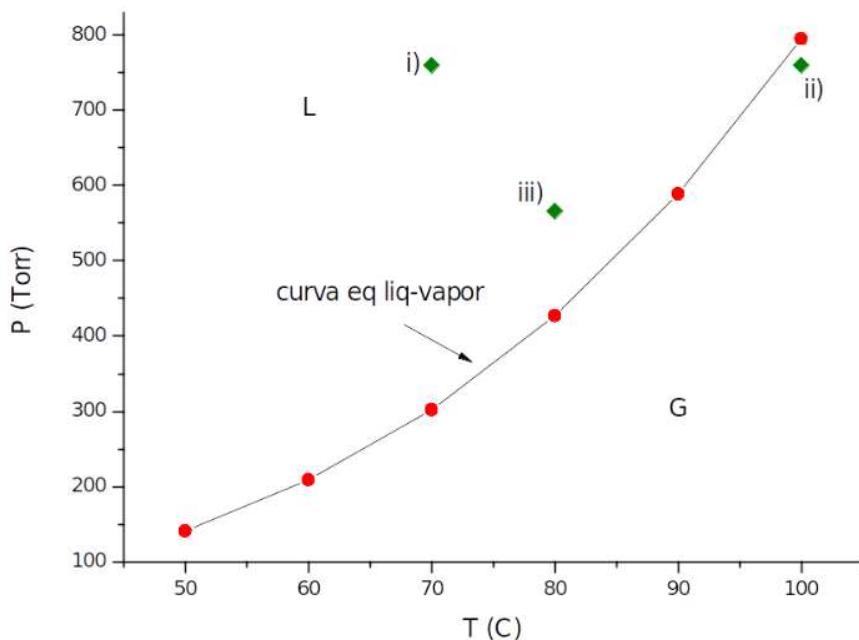
n-heptano

- a) La tabla del ejercicio muestra que la presión de vapor del componente A es SIEMPRE mayor que la del componente B a cualquier temperatura. Esto es importante, porque indica que las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de B son mas intensas que entre las moléculas de A. Las moléculas de heptano y hexano son cadenas de carbono de diferente longitud (ver figura), solo presentan interacciones dispersivas. El heptano al ser una cadena más larga tiene más electrones, resultando en una mayor polarizabilidad e interacciones intermoleculares mas intensas. Por lo tanto, el componente A es n-hexano y el componente B es n-heptano.
- b) Debemos conocer el signo de  $\Delta G$ , en diferentes condiciones, para el proceso:



Es importante recordar que, si el gas es la fase estable en esas condiciones, el proceso será espontáneo (signo negativo para  $\Delta G$ ), si la fase líquida es la estable, el proceso no será espontáneo (signo positivo para  $\Delta G$ ), y por último si hay equilibrio de fases el proceso es reversible ( $\Delta G=0$ ).

Una forma de analizar cada punto, es teniendo en cuenta que la tabla para el componente B corresponde a valores de P y T de la curva de equilibrio líquido-vapor (donde el  $\Delta G=0$ ). Por lo tanto, uno puede ubicar los puntos que nos piden analizar en el diagrama de fases:



- i) A 70°C y 1 bar (760 Torr) estamos a una presión mayor a la presión de equilibrio de fases (a esa T), por lo tanto, la fase estable es la líquida y el proceso L→G tiene un  $\Delta G > 0$ .
- ii) A 100°C y 1 bar (760 Torr) estamos a una presión menor a la presión de equilibrio de fases (a esa T), por lo tanto, la fase estable es la gaseosa y el proceso L→G tiene un  $\Delta G < 0$ .
- iii) A 80°C y 566 mmHg (566 Torr) estamos a una presión menor a la presión de equilibrio de fases (a esa T), por lo tanto, la fase estable es la líquida y el proceso L→G tiene un  $\Delta G > 0$ .
  
- c) Utilizando la ley de Raoult con las presiones de los componentes puros a 80°C (1062 y 427 Torr), buscamos la composición que resulte en una presión total de 760 Torr (1 atm, ebullición normal):

$$P_{\text{total}} = X_A P_A + X_B P_B \quad \text{y} \quad X_A + X_B = 1$$

$$760 \text{ Torr} = X_A 1062 \text{ Torr} + (1-X_A) 427 \text{ Torr}$$

Por lo tanto:

$$X_A = 0,52 \quad \text{y} \quad X_B = 0,48$$

### Problema 17

A lo largo de toda la resolución del problema, y tal como lo sugiere el enunciado, utilizaremos el subíndice 1 para referirnos al bromobenceno y el subíndice 2 para referirnos al clorobenceno.

a) Si ambos líquidos cumplen con la ley de Raoult entonces

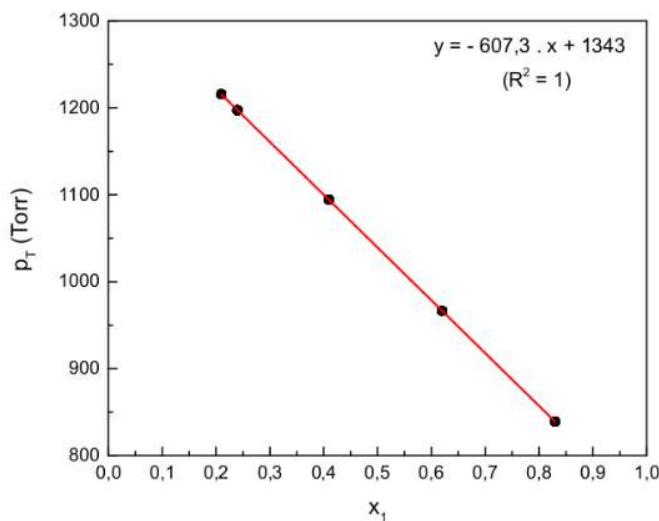
$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 \quad y \quad p_2 = p_2^0 \cdot x_2$$

con lo cual

$$p_T = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot (1 - x_1)$$

$$p_T = (p_1^0 - p_2^0) \cdot x_1 + p_2^0$$

Entonces, si ambos líquidos cumplen con la ley de Raoult, al graficar  $p_T$  en función de  $x_1$  (datos que nos da el problema) deberíamos obtener una recta con ordenada al origen  $p_2^0$  (1343 Torr) y pendiente  $(p_1^0 - p_2^0)$  (607,5 Torr).



Observando la ecuación de la recta que obtuvimos vemos que, efectivamente, estos líquidos cumplen con la ley de Raoult. Hubiéramos esperado este comportamiento ya que ambos componentes poseen la misma estructura a diferencia del átomo de halógeno (Br,Cl) con lo cual las fuerzas intermoleculares entre moléculas de 1 son muy similares a las que actúan entre moléculas de 2 y a su vez muy similares a las que actúan entre moléculas de 1 y 2.

Ahora que sabemos que se cumple la ley de Raoult, podemos calcular  $p_1$  según

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1$$

Y una vez conocida  $p_1$ , calculamos  $p_2$  como

$$p_2 = p_T - p_1$$

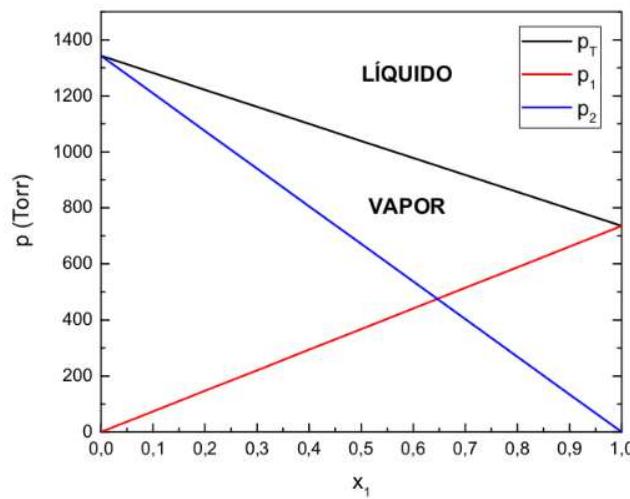
La fracción molar del componente 1 en el gas ( $y_1$ ) puede obtenerse a partir de la Ley de Dalton como

$$y_1 = \frac{p_1}{P_T}$$

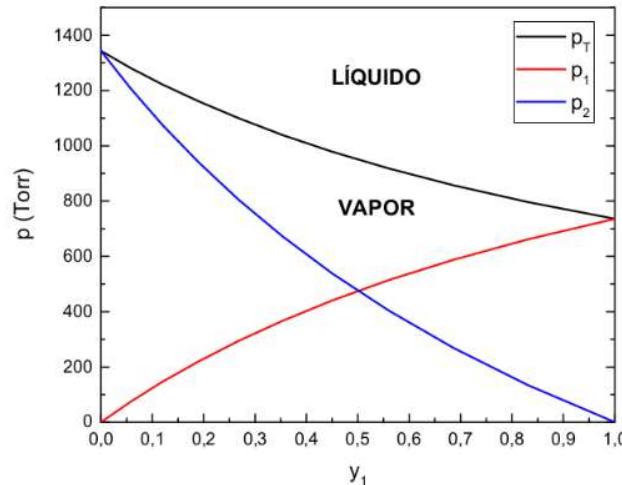
Y así podemos completar la tabla:

$x_1$	0,21	0,24	0,41	0,62	0,83
$P_T$ (Torr)	1215,5	1197,2	1094,0	966,3	839,0
$p_1$ (Torr)	154,5	176,5	301,6	456,0	610,5
$p_2$ (Torr)	1061,0	1020,7	792,4	510,3	228,5
$y_1$	0,13	0,15	0,28	0,47	0,73

b) i)



ii)



En ambos gráficos las curvas negras representan la presión total de equilibrio cuando coexisten líquido y vapor.

Comentario: notar que ambos gráficos están realizados con más puntos que los que brinda la tabla. Para hacerlo, elegimos los valores que queremos de  $x_1$  e  $y_1$  respectivamente y calculamos  $p_1$ ,  $p_2$  y  $p_T$  con las correspondientes fórmulas. Esto se hizo de esta manera para que visualicen mejor las curvas enteras, pero para resolver el ejercicio basta con que grafiquen los datos de la tabla!

c) i) Como vimos en el ítem a, existe una relación lineal entre  $p_T$  y  $x_1$

$$p_T = (p_1^0 - p_2^0) \cdot x_1 + p_2^0$$

ii) Como también vimos en el ítem a), la relación entre la presión parcial y la fracción molar de un componente en la mezcla líquida viene dada por la Ley de Raoult

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 \quad y \quad p_2 = p_2^0 \cdot x_2$$

iii) Combinando las leyes de Raoult y de Dalton puede llegarse a que la relación entre  $p_T$  e  $y_1$  viene dada por

$$P_T = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)y_1}$$

Como se observa en el gráfico y en la ecuación anterior, la relación entre  $p_T$  y  $y_1$  no es lineal.

d) La regla de las fases permite conocer el número mínimo de variables termodinámicas intensivas ( $v$ ) necesarias para describir el estado de un sistema en equilibrio de fases. Este número está relacionado con el número de fases ( $F$ ) en equilibrio y el número de componentes independientes del sistema ( $C$ ) por la ecuación:

$$v = C - F + 2 - r$$

donde  $r$  representa el número de restricciones que presenta el sistema. Para los ejercicios que resolveremos en esta unidad,  $r$  valdrá siempre 0, salvo que estemos parados en el punto crítico en un diagrama de fases.

En la zona de equilibrio líquido-vapor, el número de componentes es 2, al igual que el número de fases, con lo cual

$$V = 2 - 2 + 2 - 0 = 2$$

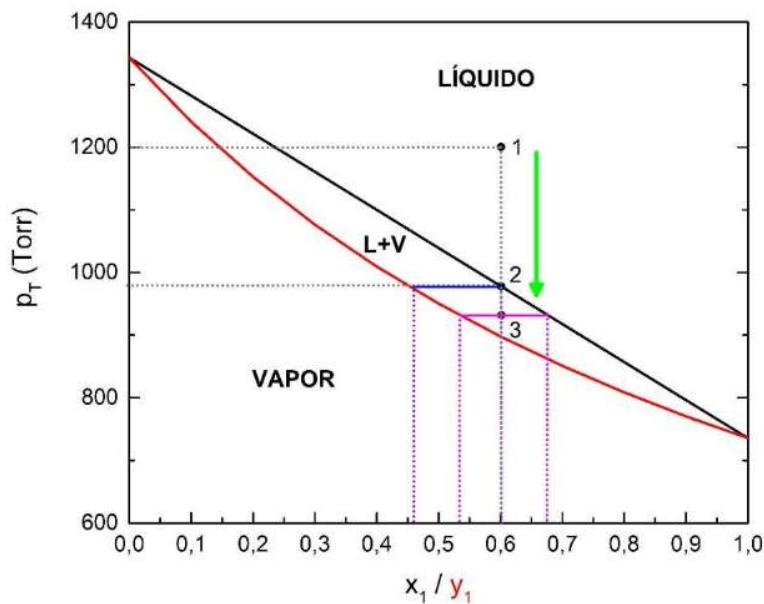
Las tres variables que se pueden modificar en este caso son la temperatura, la presión y la composición. La regla de las fases me indica que fijadas dos de ellas, la tercera queda determinada. En este caso el diagrama está realizado a una dada  $T$  constante, con lo cual, lo anterior se traduce en que fijando la presión queda determinada la composición del sistema o viceversa.

d) Estos esquemas son útiles para describir procesos de destilación y determinar en forma aproximada cuantos pasos de destilación son necesarios para separar los componentes de una mezcla binaria.

### Problema 18

La destilación es el proceso mediante el cual dos líquidos que componen una mezcla pueden separarse haciendo uso de la diferencia en sus puntos de ebullición. Existen muchos tipos de destilación, siendo la isotérmica (a temperatura constante) uno de ellos. La idea de este curso no es que entiendan detalladamente cómo se llevan a cabo los distintos procesos de destilación, sino cómo la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes hace posible utilizar esta técnica como método de separación/purificación.

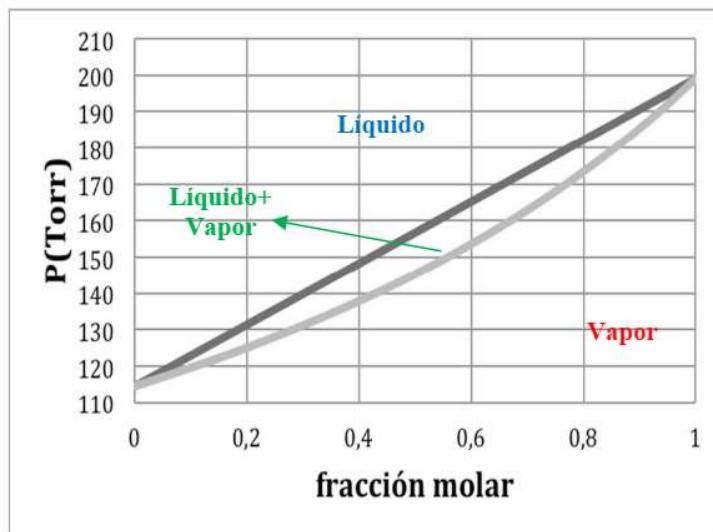
Supongamos que tenemos una muestra como la del problema 17, de bromobenceno (1) y clorobenceno (2) con una composición global tal que  $x_{1,\text{total}} = 0,60$  a una presión de 1200 Torr. Si observamos el gráfico de  $P_T$  en función de  $x_1$  e  $y_1$ , vemos que a esa presión toda la muestra está líquida, es decir, no hay moléculas de bromobenceno y clorobenceno en la fase vapor (punto 1 en gráfico). Si disminuimos la presión, al llegar a 980 Torr (punto 2 en gráfico) observaremos la presencia de las primeras moléculas de bromobenceno y clorobenceno en la fase vapor, entrando en la zona de coexistencia del líquido y el vapor, donde ambas fases están en equilibrio. Si observamos el valor de la composición de la fase vapor (reemplazamos el valor de  $p_T$  en la curva roja), vemos que  $y_1 = 0,46$ , mientras que la fase líquida sigue teniendo prácticamente la misma composición (reemplazando  $p_T$  en la curva negra vemos que  $x_1 = 0,6$ ) y esto se debe a que a esa presión tan pocas moléculas pasaron a la fase vapor que la composición del líquido prácticamente no cambió. Pero la composición del vapor no es la misma que la del líquido, ya que  $y_1 = 0,46 < 0,60$ ! Decimos que la fase vapor se enriquece en el componente más volátil (es decir, el componente 2, que tiene mayor presión de vapor cuando está puro). Esta posibilidad de enriquecer la fase vapor en el componente más volátil puede aprovecharse para, mediante sucesivas etapas de por ejemplo separación y condensación de la fase vapor, lograr obtener ambos componentes prácticamente puros.



Es interesante notar que si seguimos disminuyendo la presión (por ejemplo hasta llegar al punto 3 en el gráfico), la fase líquida se va enriqueciendo cada vez más en el componente menos volátil, pero la fase vapor también se va enriqueciendo en el componente menos volátil **respecto a la composición inicial de la fase vapor en el punto 1!**. Esto, que al principio puede hacernos un poco de ruido y confundirnos, no debe hacerlo si tenemos en cuenta que al ir cambiando la composición de la fase líquida necesariamente debe ir cambiando la proporción de moléculas de 1 respecto a 2 que pasan a la fase vapor. Pero si esto no nos convence, no nos olvidemos de que si seguimos bajando la presión hasta llegar a  $\sim 895$  Torr, todas las moléculas pasarán a la fase vapor, y en ese momento debemos recuperar la composición inicial de la muestra, es decir,  $y_1 = 0,6$ , con lo cual  $y_1$  necesariamente debe aumentar respecto al valor inicial de 0,46.

**Problema 19**

- a) La recta corresponde a la presión total en función de la fracción molar del componente más volátil en el líquido (Ley de Raoult) y la curva a la fracción molar en el vapor (Dalton + Raoult).



- b) Como conocemos la presión de vapor de los componentes puros a 25°C y sabemos que el punto de ebullición corresponde a una presión de vapor de 1atm (o 760Torr) y contamos con datos de  $\Delta H_{vap}$ , podemos usar la ecuación de Clayperon-Clausius (donde suponemos que  $\Delta H_{vap}$  no varía entre  $T_1$  y  $T_2$ ).

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Para el cloroformo (1):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298K} - \frac{8,314 J/K.mol}{31400 J/mol} \ln \left( \frac{760 \text{ Torr}}{199,1 \text{ Torr}} \right) = 3,0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

$$T_2 = 333K = 60^\circ C$$

Para el tetracloruro de carbono (2):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298K} - \frac{8,314 J/K.mol}{32500 J/mol} \ln \left( \frac{760 \text{ Torr}}{114,5 \text{ Torr}} \right) = 2,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

$$T_2 = 356K = 75^\circ C$$

c) A partir de la ley de Dalton sabemos que:

$$P_T = p_1 + p_2$$

Aplicando la Ley de Raoult para cada uno de los componentes:

$$P_T = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot (1 - x_1) = x_1 \cdot (p_1^0 - p_2^0) + p_2^0$$

$$x_1 = \frac{P_T - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} = \frac{150 \text{ Torr} - 114,5 \text{ Torr}}{199,1 \text{ Torr} - 114,5 \text{ Torr}} = 0,42$$

$$x_2 = 0,58$$

Conociendo la composición de la fase líquida fácilmente puede determinarse la composición en la fase vapor:

$$y_1 = \frac{p_1}{P_T} = \frac{p_1^0 \cdot x_1}{P_T} = \frac{199,1 \text{ Torr} \cdot 0,42}{150 \text{ Torr}} = 0,56$$

$$y_2 = 0,44$$

d) i) Inicialmente, a 120 Torr, se observa en el diagrama que la mezcla se encontrará en estado gaseoso (única fase, con la composición dada).

ii) Al aumentar la presión esta situación se mantendrá hasta alcanzar la curva del vapor. En este punto el vapor todavía tendrá la misma composición que tenía previamente, pero aparecerá la primera gota de líquido, esta situación se la conoce como punto de rocío.

Para calcular la composición del líquido podemos sacar del gráfico la presión total de la mezcla:  $P_T = 140 \text{ Torr}$  (también podríamos usar la ecuación de la curva en fase vapor). Como conocemos las fracciones molares en el vapor, podemos obtener la presión de vapor del componente 1 como:

$$p_1 = P_T \cdot y_1 = 140 \text{ Torr} \cdot 0,4 = 56 \text{ Torr}$$

Y con este dato, como ya sabemos la presión de vapor del componente puro:

$$x_1 = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{56 \text{ Torr}}{199,1 \text{ Torr}} = 0,28 \longrightarrow x_2 = 0,72$$

Aquí observamos que fase líquida inicial está enriquecida en el componente menos volátil (tetracloruro de carbono).

Si continuamos aumentando la presión, aumentara la cantidad de líquido en el recipiente y la composición de las dos fases irá variando en forma continua. Nos iremos moviendo hacia la derecha en ambas curvas, es decir, ambas fases se irán enriqueciendo en el componente más volátil.

Esta situación se dará hasta alcanzar la curva del, aquí la fase líquida tendrá la composición  $x_1 = 0,4$  y  $x_2 = 0,6$  y quedará únicamente una pequeña burbuja de vapor, por lo que este se conoce como punto de burbuja. Como tenemos las composiciones del líquido es posible determinar la composición del vapor:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 199,1 \text{ Torr} \cdot 0,4 = 79,64 \text{ Torr}$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2 = 114,5 \text{ Torr} \cdot 0,6 = 68,7 \text{ Torr}$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2} = \frac{79,64 \text{ Torr}}{79,64 \text{ Torr} + 68,7 \text{ Torr}} = 0,54 \quad \longrightarrow \quad y_2 = 0,46$$

Finalmente al continuar aumentando la presión existirá únicamente una fase líquida con la misma composición inicial.

### Problema 20

La solubilidad de los gases está dada por la ley de Henry, que puede expresarse como sigue:

$$p_i = k_{H_i} \cdot C_i$$

Donde  $p_i$  es la presión parcial del gas  $i$ ,  $C_i$  es la concentración.  $k_H$  corresponde a la constante de Henry para el gas  $i$  en un dado solvente. Las unidades de  $k_H$  dependerán de las unidades en las que se expresen la presión y la concentración. A partir de los datos a 1 atm se puede obtener el valor de  $k_H$ :

$$k_H = \frac{p(N_2)}{C_{N_2}} = \frac{1 \text{ atm}}{6,2 \cdot 10^{-4} M} = 1613 \text{ atm}/M$$

Conociendo el valor de  $k_H$  podemos ahora simplemente calcular la solubilidad a la nueva presión. Hay que tener en cuenta que la presión de la ecuación de Henry corresponde a la presión parcial del gas; es decir al producto de la presión total por la fracción molar del gas. Por lo tanto, en este caso:

$$p(N_2) = P_T \cdot x_{N_2} = 3,5 \text{ atm} \cdot 0,78 = 2,73 \text{ atm}$$

$$C_{N_2} = \frac{p(N_2)}{k_H} = \frac{2,73 \text{ atm}}{1613 \text{ atm}/M} = 1,69 \cdot 10^{-3} M$$

Como vemos, cuando la presión es alta, la concentración del gas disuelta es significativamente mayor. Cuando el buzo suba a la superficie el cambio de presión hará que disminuya la solubilidad de los gases disueltos. De esta forma, el N<sub>2</sub> disuelto en sangre pasará a fase gaseosa formando burbujas dentro de los vasos sanguíneos y produciendo una embolia que puede resultar mortal. Por este motivo se utiliza He, ya que es un gas menos soluble que el N<sub>2</sub>. A su vez, es importante que el ascenso se realice lentamente y haciendo paradas a profundidades intermedias con el objetivo de que los gases no formen burbujas durante el ascenso, a medida que baja su solubilidad.

**Problema 21:**

a) Utilizando la constante de Henry sabemos que  $P=K_H \cdot X_{CO_2}$

Según los datos

$$P = 4.0 \text{ atm}$$

$$K_H = 1,79 \cdot 10^3 \text{ atm.}$$

$$P = K_H \cdot X_{CO_2}$$

$$X_{CO_2} = P / K_H$$

$$X_{CO_2} = 4.0 \text{ atm} / (1,79 \cdot 10^3 \text{ atm.})$$

$$X_{CO_2} = 0.0023$$

Falta convertir la fracción molar en molalidad, para lo cual tomamos la expresión de fracción molar

$$X_{CO_2} = n_{CO_2} / (n_{CO_2} + n_{H_2O})$$

ahora como la fracción molar de  $X_{CO_2}$  es mucho más chica que 1 significa que hay mucho menos CO<sub>2</sub> que agua, entonces se puede decir que  $n_{CO_2} \ll n_{H_2O}$  y por lo tanto puede despreciarse de la suma quedando

$$X_{CO_2} = n_{CO_2} / n_{H_2O} = 0.0023$$

Esta fracción molar nos dice por ejemplo que si tuviéramos 0.0023 mol de CO<sub>2</sub> tendríamos que tener 1 mol de agua, pues  $0.0023/1 = X_{CO_2}$ .

Interludio en la resolución del problema para entender mejor el desprecio realizado.

Analicemos un poco más por qué es válido el desprecio que hicimos. Para eso necesitamos un criterio. Como criterio general vamos a decir que un compuesto es despreciable frente a otro si uno representa una cantidad menor al 1% del otro. En este caso con el desprecio hecho tenemos que si hay 1 mol de H<sub>2</sub>O hay 0.0023 moles de CO<sub>2</sub>. 0.0023 representa el 0.23% de 1 (lo vemos en la siguiente regla de 3 simple)

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow \text{es el } 100\% \\ 0.0023 &\rightarrow \text{es } x = 0.23 \end{aligned}$$

Entonces se corrobora el desprecio hecho es menor al 1%

Para entender mejor esto pongamos un ejemplo hipotético donde la fracción molar del CO<sub>2</sub> fuera 0.023 en este caso y habiendo hecho el mismo desprecio anterior tendríamos 1 mol de H<sub>2</sub>O cuando hay 0.023 mol de CO<sub>2</sub>. 0.023 representa el 2.3% de 1 por lo que en este caso no se cumpliría que los moles de CO<sub>2</sub> son menores al 1% de los moles de agua, no se podría hacer el desprecio de  $n_{CO_2}$  en el denominador y habría que continuar resolviendo el problema de otra forma.

### Continuemos con el problema

Mostramos a continuación nuestra expresión de fracción molar en conjunto con la expresión de la concentración molar

$$x_{CO_2} = n_{CO_2} / n_{H_2O} \quad C_{CO_2} = n_{CO_2} / V_{sc} = n_{CO_2} / V_{H_2O}$$

Como dijimos que la solución es muy diluida, podemos considerar al  $V_{sc}$  igual al volumen de agua. Entonces se ve una equivalencia, es posible convertir nuestra expresión de fracción molar a concentración molar si podemos convertir el número de moles de agua a volumen de agua.

Para hacer esto último recordemos que  $x_{CO_2} = n_{CO_2} / n_{H_2O} = 0.0023$ , entonces la siguiente serie de relaciones

0.0023 mol CO<sub>2</sub> → 1 mol H<sub>2</sub>O (por el valor de la fracción molar)

1 mol H<sub>2</sub>O → 18 g (por el Mr=18g/mol)

1g H<sub>2</sub>O → 1 cm<sup>3</sup> (por la densidad=1g/cm<sup>3</sup>)

18g H<sub>2</sub>O → x = 18g \* 1cm<sup>3</sup>/1g = 18 cm<sup>3</sup>

**18cm<sup>3</sup>=0.018L**

Luego calculamos la concentración.

$$[\text{Molar}] = n_{CO_2} / V_{sc} = n_{CO_2} / V_{H_2O}$$

$$[\text{Molar}] = 0.002 \text{ mol} / 0.018 \text{ L}$$

$$\boxed{[\text{Molar}] = 0.12 \text{ M}}$$

b) Repetimos el mismo procedimiento usando la relación entre la fracción molar y la presión a partir de la K<sub>H</sub>.

Según los datos: P= 3.10<sup>-4</sup> atm, K<sub>H</sub>= 1,79.10<sup>3</sup> atm.

$$P = K_H \cdot x_{CO_2}$$

$$x_{CO_2} = P / K_H$$

$$x_{CO_2} = 3.10^{-4} \text{ atm} / (1,79.10^3 \text{ atm.})$$

$$\boxed{x_{CO_2} = 1.68 \cdot 10^{-7}}$$

Nuevamente como la fracción molar de x<sub>CO<sub>2</sub></sub> es mucho más chica que 1 significa que hay mucho menos CO<sub>2</sub> que agua, entonces se puede decir que n<sub>CO<sub>2</sub></sub> << n<sub>H<sub>2</sub>O</sub> y por lo tanto puede despreciarse de la suma quedando

$$x_{CO_2} = n_{CO_2} / n_{H_2O} = 1.68 \cdot 10^{-7}$$

si tuviéramos 1.68.10<sup>-7</sup> mol de CO<sub>2</sub> tendríamos que tener 1 mol de agua, pues 1.68.10<sup>-7</sup>/1=x<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Ahora el Mr del agua es 18 g/mol entonces 1.68.10<sup>-7</sup> mol de CO<sub>2</sub> se encuentran en 18 g de agua o lo que es lo mismo 18 cm<sup>3</sup> (pues la densidad es 1g/cm<sup>3</sup>) = 0.018 L. Luego calculamos la concentración.

$$[\text{Molar}] = n / V$$

$$[\text{Molar}] = 1.68 \cdot 10^{-7} \text{ mol} / 0.018 \text{ L}$$

$$\boxed{[\text{Molar}] = 9.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

## Problema 22

a) Para calcular el descenso relativo de la presión de vapor utilizamos la Ecuación de Raoult:

$$p = p^0 \cdot x_{sv}$$

Despejando:  $x_{sv} = \frac{p}{p^0}$

Recordando que:  $1 = x_{st} + x_{sv}$

Reemplazando y despejando:

$$1 = x_{st} + \frac{p}{p^0} \Rightarrow 1 - \frac{p}{p^0} = x_{st} \Rightarrow \frac{p^0 - p}{p^0} = x_{st}$$

Por lo que el descenso relativo de la presión de vapor ( $\frac{\Delta p}{p^0}$ ) es igual a la fracción molar del soluto y, simplemente, hay que determinar la fracción molar de soluto:

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} = \frac{\frac{m_{st}}{Mr_{st}}}{\frac{m_{st}}{Mr_{st}} + \frac{m_{sv}}{Mr_{sv}}}$$

Ahora solo es necesario reemplazar los valores correspondientes a cada soluto:

i) sacarosa:

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}}}{\frac{10 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} + \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = \frac{0,02923 \text{ mol}}{0,02923 \text{ mol} + 10 \text{ mol}} = 0,00291545 \dots$$

El descenso relativo de la presión de vapor para la solución de sacarosa planteada es:  $2,92 \cdot 10^{-3}$

ii) glicerina:

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{90 \text{ g/mol}}}{\frac{10 \text{ g}}{90 \text{ g/mol}} + \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = \frac{0,1111 \text{ mol}}{0,1111 \text{ mol} + 10 \text{ mol}} = 0,010989 \dots$$

El descenso relativo de la presión de vapor para la solución de glicerina planteada es: 0,011

**iii) dextrina:**

$$x_{St} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{1091 \text{ g/mol}}}{\frac{10 \text{ g}}{1091 \text{ g/mol}} + \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = \frac{0,00916 \text{ mol}}{0,00916 \text{ mol} + 10 \text{ mol}} = 9,16 \cdot 10^{-4}$$

El descenso relativo de la presión de vapor para la solución de dextrina planteada es:  $9,16 \cdot 10^{-4}$

**Nota:** en los 3 casos el número de moles del soluto es despreciable frente al numero de moles del solvente (soluciones muy diluidas), por lo que la fracción molar del solvente podría calcularse de manera aproximada como:  $x_{St} = \frac{n_{sv}}{n_{sv}}$

**b)** Esta propiedad puede ser usada para el diseño y fabricación de contenedores de gases, solventes muy volátiles y sustancias explosivas.

Para determinar la presión de vapor podríamos usar el siguiente dispositivo:



En un recipiente de dos bocas conectado a un manómetro, como el de la figura, se llena con un líquido, se quita el aire con una bomba de vacío y se espera a que se llegue al equilibrio. Es importante que el recipiente se encuentre en un baño térmico para mantener fija la temperatura del sistema durante todo el experimento. Cuando se llega al equilibrio, se mide la presión de vapor expresada en el manómetro.

### Problema 23

Las propiedades coligativas son propiedades de una solución que dependen sólo de la naturaleza del solvente (sv) y del número de partículas disueltas. Por lo tanto, no dependen de la naturaleza del soluto (st).

En este problema analizaremos algunas de las propiedades coligativas de una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,55 molal en agua. Para esto, debemos contar con los valores de las distintas constantes para el agua (los cuales son dato del problema) y también tenemos que calcular la cantidad de partículas, en este caso iones, que hay disueltas en la solución.

Como el soluto es un compuesto iónico que se disocia en agua, dando iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ , por cada mol de compuesto que se agregue a la solución se generarán 3 moles de iones. Es decir que la concentración total de iones será 3 veces 0,55 molal, o sea 1,65 molal. Recordemos que:

$$\text{Molalidad} = m = \text{moles st} / 1000 \text{ g sv}$$

Ahora sí: sabiendo esto, podemos pasar a analizar qué pasa con las distintas propiedades.

- a) La primera propiedad coligativa por la que nos preguntan es el descenso relativo de la presión de vapor, fenómeno que ocurre al agregar un soluto no volátil a un solvente. Recordemos que esto está asociado al aumento de entropía de la solución con respecto al solvente puro, lo cual implica una menor tendencia a evaporarse.

Este descenso de presión puede calcularse mediante la ley de Raoult, considerando que B= soluto y A= solvente. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} p_A &= p_{sv} = p_{sv}^\circ \cdot x_{sv} = p_{sv}^\circ \cdot (1-x_{st}) \\ p_B &= p_{st}^\circ \equiv 0 \end{aligned}$$

$$\text{y } p = p_{sv}$$

Entonces, para determinar la presión de vapor de la solución necesitamos conocer  $p_{sv}^\circ$  (la presión de vapor del agua pura a esa temperatura) y expresar la concentración total de iones como la fracción molar:

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{sv} + n_{st}} = \frac{1,65 \text{ mol}}{\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} + 1,65 \text{ mol}} = 0,03$$

$$p = p_{sv}^\circ \cdot (1-x_{st}) = 23,76 \text{ Torr} \cdot (1 - 0,03) = 23,07 \text{ Torr}$$

- b) En este ítem nos preguntan por el ascenso ebulloscópico, es decir la elevación de la temperatura de ebullición. Este efecto está relacionado a la disminución de la presión de vapor.

La fórmula para calcular el ascenso ebulloscópico es

$$\Delta T_e = T_{e_{sn}} - T_{e^{\circ}} = k_e \cdot m \cdot i$$

donde  $T_{e^{\circ}}$  es la temperatura de ebullición del solvente puro,  $k_e$  es la constante ebulloscópica específica del solvente e  $i$ , llamado factor de Van't Hoff, representa los moles de partículas que se generan cuando se disuelve un mol de sustancia. En este caso, 3.

Si reemplazamos todo en la ecuación:

$$\Delta T_e = k_e \cdot m \cdot i = 0,51 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \cdot 0,55 \text{ mol/kg} \cdot 3 = 0,84 \text{ K}$$

Si pasamos esta diferencia de temperatura a grados centígrados, obtenemos el mismo valor, ya que es un delta. Así que el ascenso ebulloscópico es de  $0,84^{\circ}\text{C}$ .

- c) En forma análoga, debido al aumento de la entropía de la solución comparada con el solvente puro, ocurre un descenso crioscópico, es decir una disminución de la temperatura de fusión.

El mismo se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = T_{f_{sn}} - T_{f^{\circ}} = k_c \cdot m \cdot i$$

Nuevamente, reemplazamos en la ecuación con los valores del problema y obtenemos el descenso crioscópico:

$$\Delta T_c = k_c \cdot C \cdot i = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \cdot 0,55 \text{ mol/kg} \cdot 3 = 3,07 \text{ K} = 3,07^{\circ}\text{C}$$

- d) La presión osmótica es la cuarta propiedad coligativa que estudiaremos en la materia. La misma está relacionada con la ósmosis, es decir el pasaje espontáneo de moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable (que no deja pasar moléculas de soluto), desde la solución pura o diluida a la más concentrada. Esto ocurre hasta alcanzar el equilibrio, momento en el cual, si esto ocurriera en un tubo en forma de "U", la altura de la solución sería mucho mayor a la del solvente puro. La diferencia de alturas causa una presión que equilibra el flujo del solvente hacia la solución. La presión osmótica,  $\pi$ , es la presión que debería aplicarse para impedir la ósmosis.

Se calcula como:

$$\pi = C \cdot i \cdot R \cdot T$$

Esta propiedad depende de la molaridad de las partículas ( $C \cdot i$ ), a diferencia del ascenso ebulloscópico y el descenso crioscópico que dependen de la molalidad. También se puede observar que esta propiedad depende de la temperatura y que no depende, a

diferencia de las otras propiedades coligativas estudiadas, de una constante propia del solvente.

Lo primero que debemos hacer es un pasaje de unidades, de molalidad a molaridad. Para esto, usaremos el dato de la densidad del solvente. El subíndice “sn” indica solución:

$$M = \frac{n_{st}}{V_{sn}} = \frac{n_{st} \cdot \delta}{m_{sn}} = \frac{n_{st} \cdot \delta}{m_{st} + m_{sv}} = \frac{n_{st} \cdot \delta}{m_{st} + Mr_{sv} \cdot moles_{sv}}$$
$$M = \frac{0,55 \text{ mol} \cdot 1,02 \text{ kg/L}}{1\text{kg} + (0,55\text{mol} \cdot 0,111 \text{ kg/mol})} = 0,53 \text{ mol/L}$$

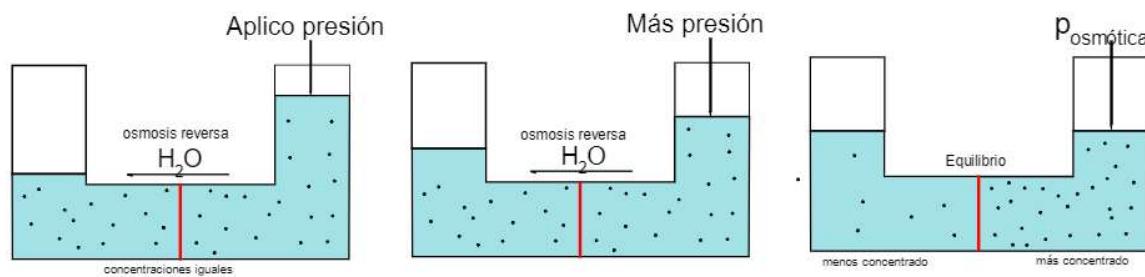
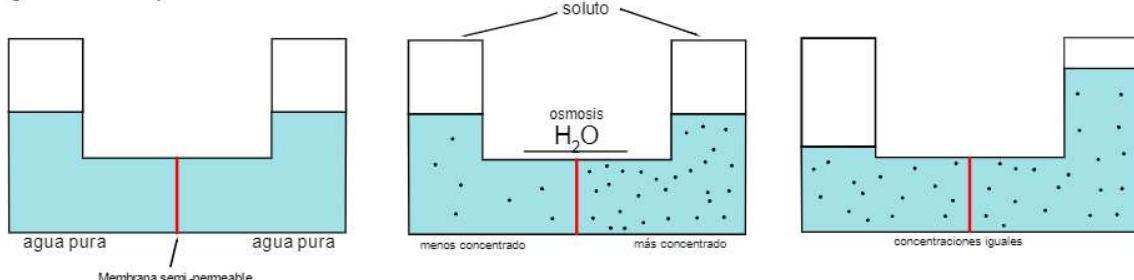
Sabiendo esto, podemos reemplazar en la ecuación de la presión osmótica. En la misma, usamos  $R$  en unidades de L.atm, ya que deseamos obtener un resultado con unidades de presión.

$$\pi = C \cdot i \cdot R \cdot T = 0,53 \text{ mol/L} \cdot 0,0825 \text{ L.atm/K.mol} \cdot 298K \cdot 3 = 39,1 \text{ atm}$$

### Problema 24

a)

¿Qué es la presión osmótica?



En un dispositivo como el de la figura arriba, se si agrega soluto en distintas cantidades de cada lado de una membrana semipermeable (solo deja pasar agua), por el proceso de ósmosis, el agua pasará del recipiente con menor concentración al de mayor concentración hasta igualar concentraciones. Eso genera una diferencia de alturas en las columnas de agua como se ve en el tercer dibujo.

Si ahora aplico una presión sobre el recipiente con mayor altura de agua, se producirá el pasaje de agua hacia el otro compartimiento (ósmosis reversa), cambiando nuevamente las concentraciones. Cuando aplico suficiente presión para que las alturas vuelvan a las condiciones iniciales, esa presión se conoce como presión osmótica. También se puede definir como la presión que genera la diferencia de alturas de columnas de agua en el tercer recuadro.

En el sentido de este problema, la presión osmótica se puede pensar simplemente como la medida de la concentración total de solutos dentro de la célula.

Se puede cuantificar la presión osmótica ( $\pi$ ):

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

donde  $c$  es la concentración de soluto,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura en K. Pero la concentración se refiere a la cantidad total de partículas disueltas y algunos solutos disuelven distintas cantidades de partículas. Por ejemplos, NaCl se disocia en sus iones y disuelve 2 partículas por cada NaCl disuelto, CaCl<sub>2</sub> disuelve 3 partículas por CaCl<sub>2</sub> y glucosa disuelve 1 partícula por glucosa disuelta. Esto se puede describir con una constante más:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

donde ahora  $c$  es la concentración de soluto que se agrega e  $i$  es la constante de vant Hoff del soluto, básicamente el número de partículas que se generan por cada soluto disuelto.

Para el problema, tenemos los solutos NaCl ( $i = 2$ ) y glucosa ( $i = 1$ ). Entonces, para hacer el preparado, tenemos que usar un medio con la misma presión osmótica que adentro de la célula, para que no haya pasaje de agua hacia adentro o afuera de la célula y se modifique.

Entonces, queremos que la presión osmótica de la solución sea 7,7 atm:

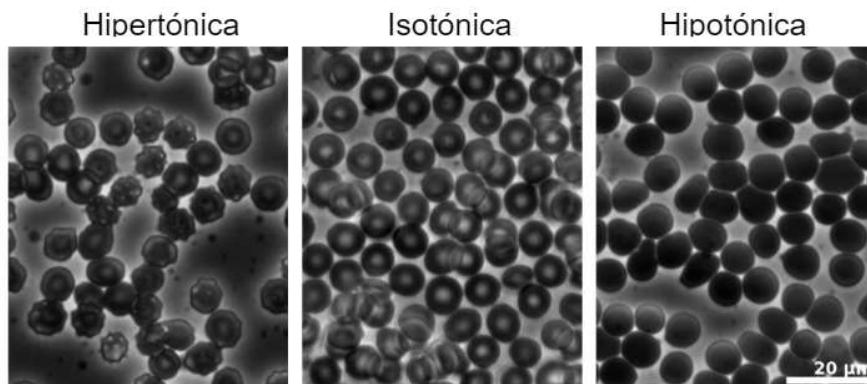
$$7,7 \text{ atm} = i \cdot c \cdot 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K}$$

por lo que podemos despejar la concentración necesaria para NaCl (0,157 M) y glucosa (0,314 M). Es muy lógico que glucosa dé el doble que NaCl ya que disolver 1 mol de NaCl genera 2 moles de partículas, mientras que 1 mol de glucosa genera 1 mol de partículas.

**b)** Si la presión osmótica del medio es menor que la de la célula, la concentración afuera será menor que dentro de la célula, por lo que hay pasaje agua hacia adentro de la célula, se inflan y pueden llegar a explotar. Este tipo de solución se llama hipotónica.

Si la presión osmótica del medio es mayor que la de la célula, la concentración afuera será mayor que dentro de la célula, por lo que hay pasaje de agua hacia afuera de la célula y se ven las células achicharradas como pasas de uva. Este tipo de solución se llama hipertónica.

Ver imagen a continuación para ver estos efectos:



**Problema 25**

Como nos explica el enunciado, para que el proceso de ósmosis inversa sea posible habrá que aplicar una presión mayor a la presión osmótica y por lo tanto esta última es la que debemos calcular. Para ello, tenemos como dato la composición promedio del agua de mar y la temperatura. Entonces simplemente debemos calcular la concentración total de partículas disueltas para utilizar la fórmula conocida para el cálculo de la presión osmótica ( $\pi$ ):

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

La concentración buscada será entonces:

$$C = [Cl^-] + [Mg^{2+}] + [SO_4^{=}] + [Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+] = 1,113 \text{ M}$$

Y conociendo el valor de la temperatura (298 K) y  $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$$\pi = 1,113 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} = 27,2 \text{ atm}$$

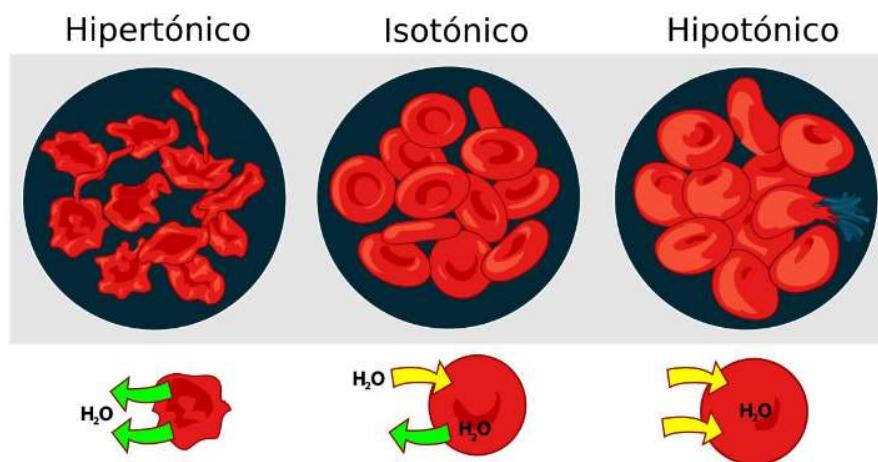
Importante: notar que como ya sumamos las concentraciones de iones disueltos y no de sales, acá no debemos utilizar el factor de Van't Hoff.

### Problema 26

- a) La membrana celular actúa como una membrana semipermeable, permitiendo el pasaje selectivo de iones, gases y agua.

Por lo tanto, si la solución en donde se encuentra el fármaco que se inyecta en forma endovenosa posee una presión osmótica distinta a la del interior de las células sanguíneas o del endotelio, el agua entrará o saldrá de la célula a través de la membrana celular hasta igualar la presiones osmóticas con el exterior.

Si se empleara agua destilada para disolver el fármaco en vez de una solución isotónica, la membrana plasmática de las células sanguíneas igualarán la presione osmótica ingresando agua a las células. Esto producirá un cambio en las concentraciones intracelulares que pueden afectar el metabolismo celular, e incluso llegar a producir la muerte de las mismas por lisis (ruptura de la membrana).



- b) Cuando se incorpora un soluto no volátil se produce la disminución del punto de fusión del solvente (descenso crioscópico). Al tirar sal sobre el hielo y/o nieve, generamos un descenso del punto de fusión del agua y de esta forma el hielo funde a una temperatura menor a 0°C. Si la temperatura ambiente es mayor al punto de fusión de la solución la nieve se fundirá o seevitará su formación. En otras palabras, si se logra bajar el punto de fusión del agua a una temperatura menor que la ambiente, la nieve (que es hielo+agua), comenzará a derretirse.

- c) La alta concentración de soluto (sal en los fiambres, azúcar en las mermeladas) inhibe el crecimiento de bacterias que pueden echar a perder los alimentos ya que la mayoría no puede vivir en medios fuertemente hipertónicos.