

FISICOQUÍMICA
MODULO II: EQUILIBRIO
SEMINARIO 1

Conceptos Importantes

- Propiedad molar parcial.
- Potencial químico.
- Modelo de solución ideal y solución idealmente diluida.
- Actividad y factor de actividad.
- Grados de libertad de un sistema y regla de las fases.
- Propiedades coligativas.

Fórmulas básicas

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

Preguntas Conceptuales

- 1) Para cada uno de los siguientes pares de sustancias establezca cuál tiene el menor potencial químico.
 - a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 25°C y 1 atm;
 - b) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a 0°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 0°C y 1 atm;
 - c) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a -5°C y 1 atm Vs $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a -5°C y 1 atm;
 - d) Glucosa sólida a 25°C y 1 atm Vs glucosa disuelta en una solución acuosa insaturada a 25°C y 1 atm.
- 2) Se dice que el potencial químico de una sustancia es una medida de su tendencia al escape. ¿Le parece razonable esta denominación? Justifique.
- 3) Para cada uno de los siguientes sistemas indique el número de grados de libertad e identifique las variables que corresponden a los mismos.
 - a) Una solución acuosa de sacarosa y ribosa.
 - b) Una solución acuosa de sacarosa y ribosa en equilibrio con sacarosa sólida.
 - c) Una mezcla de agua y benceno líquido en equilibrio con sus vapores.
- 4) Grafique cómo varía el potencial químico de un gas en función de su presión y su fugacidad.
- 5) Haga un gráfico de la energía libre de una sustancia en función de la temperatura, para un rango de T que abarque los cambios de fase sólido \rightarrow líquido y

líquido → gas. Indique los cambios de fase y establezca el sentido físico de la/las pendientes de la gráfica.

- 6) Indique si cada una de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Modifique cada afirmación falsa para hacerla correcta.
- La razón por la que los alimentos se cocinan más rápida en ollas de presión, es que el equilibrio se desplaza del lado de los productos a mayor presión.
 - Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales molalidades pero en diferentes solventes, el descenso en el punto de congelación será el mismo, suponiendo que se comporten idealmente.
 - Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales fracciones molares en distintos solventes, el descenso en la presión de vapor será el mismo, suponiendo comportamiento ideal.
- 7) Explique el motivo por el cuál para un proceso en un sistema multicomponentes el ΔG no puede calcularse generalmente como la suma de los $n_i \Delta G_{\text{molar},i}$, siendo n_i el numero de moles de la sustancia i . En qué casos se podría hacer esto?
- 8) Explique el modelo de solución ideal. Deduzca la expresión de μ_i partiendo de los valores de ΔH_{mezcla} y ΔV_{mezcla} para este modelo.
- 9) Indique las aproximaciones que deben tenerse en cuenta al momento de utilizar las siguiente ecuaciones:

a)
$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \approx -\frac{\Delta \bar{H}_{\alpha \rightarrow \text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

b)
$$p_i^* x_{i,\text{liq}} = p_i$$

c)
$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

d)
$$\pi \approx RT [\text{sto}]$$

- 10) Explique mediante ecuaciones cómo puede predecirse la formación de una solución no habiendo intercambio de calor ni variación de volumen al mezclar sus componentes.
- 11) Haga un gráfico de la energía libre de una sustancia pura en función de la temperatura, para una presión dada. En dicho gráfico indique las temperaturas a las cuales se producen los cambios de fase. Indique además el significado de la pendiente a la gráfica en los diferentes sectores.

Problemas

Problema 1

Para soluciones de acetona y cloroformo a 35,2°C se determinó la presión total del vapor y la fracción molar de la acetona en el vapor, en función de la fracción molar de acetona en el líquido. Los datos obtenidos son

$x_{ac,l}$	$x_{ac,v}$	P (torr)
0.0000	0.0000	293
0.0821	0.0500	279.5
0.2003	0.1434	262
0.3365	0.3171	249
0.4188	0.4368	248
0.5061	0.5625	255
0.6034	0.6868	267
0.7090	0.8062	286
0.8147	0.8961	307
0.9397	0.9715	332
1.0000	1.0000	344.5

- Determine los coeficientes de actividad para acetona y cloroformo en esta mezcla utilizando la convención I (solución diluída)
- Idem pero utilizando la convención II (solución idealmente diluída, tomando a la acetona como el solvente).

Problema 2

- Usando las constantes de la ley de Henry de tablas, calcule la solubilidad (en moles/l) de cada uno de los siguientes gases en agua a 25 °C si $P_{O_2} = 0.2$ atm, $P_{N_2} = 0.75$ atm, $P_{CO_2} = 0.05$ atm.
- Cual será la presión de vapor a 25 °C del agua en esta solución si se cumple la ley de Raoult?. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.756 torr.
Datos: $k_H(O_2) = 43 \cdot 10^3$ atm, $k_H(N_2) = 86 \cdot 10^3$ atm y $k_H(CO_2) = 1,6 \cdot 10^3$

Problema 3

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

- Cuál es la presión de vapor del pireno por encima de una solución saturada de pireno en agua a 25 °C?.
- Si se agrega etanol a una solución saturada acuosa, se disuelve mas pireno. Cuando se alcanza el nuevo equilibrio con pireno sólido, será la presión de vapor del pireno por encima de la nueva solución mayor menor o igual a la parte a)?.
- A 25 °C la solubilidad del pireno en una solución acuosa 0.1 M de citosina es $1.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Este incremento en la solubilidad es debido a la formación de un complejo entre pireno y citosina. Calcule los valores de las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones a 25 °C, siendo P = pireno y C = citosina. Suponga que es válido aproximar actividades con concentraciones.



2) $P(\text{sólido}) + C(\text{solución}) \rightarrow PC(\text{solución})$.

Problema 4

Un investigador bioquímico está investigando un antibiótico que debe ser estable en agua hirviendo. Decide ensayar su compuesto a 140 °C, calentando una solución muy diluida en un tubo sellado del cual se ha sacado todo el aire. ¿Qué presión interior debe resistir el tubo?. El punto de ebullición normal del agua es 100 °C y su entalpía de vaporización es 9,70 kcal/mol.

Problema 5

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

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

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

Problema 6

La sal común se esparce sobre los caminos para impedir la formación de hielo. El costo de la sal es de \$1,92/100kg. Una fuente rica en $CaCl_2$ fue descubierta y explotada a un costo de \$1,49/100 kg. ¿Qué sal es más efectiva desde el punto de vista del costo?.

Problema 7

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

a) ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

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

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

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

Problema 8

Al colocar células de la vacuola de rana en una serie de soluciones acuosas de $NaCl$ 25°C, se observó microscópicamente que las células permanecían incambiadas en soluciones al 0.7% en peso de $NaCl$, se contraían en soluciones más concentradas y se hinchaban en soluciones más diluidas. El agua congela en una solución 0.7% de $NaCl$ a -0.406°C.

a) ¿Cuál es la presión osmótica del citoplasma celular a 25°C?

Suponga que se usó sacarosa en lugar de $NaCl$ para hacer isoosmótica la solución. Estime la concentración (% en peso) de sacarosa que sería suficiente para equilibrar la presión osmótica del citoplasma celular. Suponga que la solución de sacarosa se comporta idealmente.

Problema 9

- a) Una solución de proteína que contiene 0,6g de proteína cada 100ml de solución tiene una presión osmótica de 22mm de Hg a 25°C. ¿Cuál es el peso molecular de la proteína?
- b) Se sospecha que la proteína en cuestión puede dimerizarse parcialmente. Si 1g de proteína se disuelven en 100 ml de solvente, el punto de congelación del solvente disminuye en 1,37 °C. Este dato experimental confirmaría la sospecha? Si es así, calcule la constante de equilibrio del proceso de dimerización.

Datos: $K = 14$, $C \text{ Kg} / \text{mol}$

Problema 10

Una solución de benceno ($x_{\text{benceno}}=0.541$) y tolueno ($x_{\text{tolueno}}=0.459$) se encuentra en equilibrio con su vapor a 25°C en un recipiente cerrado. Se extrae parte del vapor en equilibrio con la mezcla y se condensa en un segundo recipiente. Calcule la composición del vapor en equilibrio con la mezcla en este segundo recipiente sabiendo que las presiones de vapor de benceno puro y tolueno puro son $12.69 \cdot 10^3$ y $3.80 \cdot 10^3$ Pa respectivamente.