

Serie 2

termodinámica de mezclas líquidas

2-1. **[V y $\Delta_{\text{mix}}V$ a partir de volúmenes molares parciales, a una dada composición]** Para una mezcla de propanona (1) y triclorometano (2) de composición $x_2 = 0,559$ a 298,2 K, se conoce la siguiente información volumétrica (expresada en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$): $V_1^* = 73,993$, $V_2^* = 80,665$, $V_1 = 74,072$ y $V_2 = 80,300$. Calcule:

- El volumen de la mezcla de esa composición que contiene 2,00 mol de propanona.
- La variación de volumen al mezclar 2,00 mol de propanona con triclorometano para obtener una mezcla con $x_2 = 0,559$.

2-2. **[V y $\Delta_{\text{mix}}V$ a partir de volúmenes parciales V_i , a una dada composición]** Se tiene una mezcla binaria de metanol (1) y agua (2) de composición $x_1 = 0,4$, a $T = 298$ K.

- ¿Cuál es el aumento de volumen cuando se agrega 1 mol de metanol a una cantidad muy grande de esa mezcla?
- ¿Cuánto vale $\Delta_{\text{mix}}V$ que tiene lugar cuando se prepara un mol de esa mezcla a partir de los componentes puros?

Datos: (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), $V_1^* = 40,6$; $V_2^* = 18,07$; $V_1 = 31,00$ y $V_2 = 17,35$.

2-3. **[Volúmenes parciales a partir de una fórmula empírica de volúmenes de exceso]** A 298 K y presión atmosférica, el volumen molar de exceso de una mezcla líquida binaria compuesta por las especies (1) y (2) está dado (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) por la ecuación: $V^E = x_1 x_2 (30x_1 + 50x_2)$. En las mismas condiciones, $V_1^* = 120 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $V_2^* = 150 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Determine los volúmenes molares parciales de las especies (1) y (2) en la mezcla equimolar, a 298 K y presión atmosférica.

2-4. **[Ecuación de Gibbs Duhem y volúmenes parciales: V_2 a partir de V_1]** El volumen molar parcial del benceno (1) en ciclohexano (2) a 303 K está dado por la siguiente fórmula empírica (en cm^3/mol):

$$V_1 = 92,6 - 5,28 x_1 + 2,64 x_1^2$$

Derive una expresión similar para el volumen molar parcial del ciclohexano vs. x_2 , sabiendo que la densidad molar de ciclohexano puro a 303 K es $0,00914 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2-5. **[Ecuación de Gibbs Duhem y actividad: a_2 a partir de a_1]** La siguiente tabla agrupa los valores de actividad del Ni en una aleación Fe-Ni líquida, a $T = 1873$ K, en función de la composición:

x_{Ni}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
a_{Ni}	0,067	0,136	0,207	0,283	0,374	0,485	0,620	0,766	0,890	1

- Determine la variación de la actividad del hierro, a_{Fe} , con la composición, usando la ecuación de Gibbs Duhem.
- Haga un gráfico de $\gamma_{\text{Ni}}^{\text{R}}$ y $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{R}}$ vs. x_{Ni} .

Química Física II - Guía de problemas 2019

2-6. **[Actividad de líquidos usando un modelo de mezclas]** El comportamiento de la mezcla de CCl_4 (1) y C_6H_6 (2) puede representarse adecuadamente si se atribuye toda la no-idealidad al término entálpico, siendo $\Delta_{\text{mix}}H = B x_1 x_2$ ($B_{298\text{K}} = 324,4 \text{ J mol}^{-1}$), manteniéndose el término entrópico igual al ideal.

- ¿Cuál es la expresión de G^E para este modelo de mezclas? ¿A qué concentración predice mayor no-idealidad este modelo?
- Calcule los coeficientes de actividad (Raoult) del tetracloruro de carbono en mezclas con $x_1 = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ y 1, a 298 K, usando el modelo descrito anteriormente.
- Calcule las constantes de Henry de 1 en 2 y de 2 en 1, a 298 K. Las presiones de vapor para los componentes puros valen 13,33 kPa para el benceno y 14,53 kPa para el CCl_4 .

2-7. **[Actividad de líquidos usando un modelo de mezclas]** La entalpía y la entropía molar de exceso de una solución líquida Ag-Cu, a 1423 K y a presión atmosférica, están dadas (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente) por:

$$H^E = (23 x_{\text{Cu}} + 16,4 x_{\text{Ag}}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Ag}} \qquad S^E = (6,0 x_{\text{Cu}} + 1,35 x_{\text{Ag}}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Ag}}$$

- Discuta las diferencias entre este modelo y el del problema anterior.
- Calcule la actividad de Cu a una composición $x_{\text{Cu}} = 0,5$, a igual T y p .
- El coeficiente de actividad Raoult para Cu a una composición $x_{\text{Cu}} = 0,03$, a igual T y p .

2-8. **[Actividad de líquidos a partir de medidas de presión de vapor (presiones parciales)]** Las presiones parciales de mezclas de acetona (1) y cloroformo (2) valen, en función de la fracción molar de cloroformo a $T = 35,17^\circ\text{C}$:

x_2	0	0,059	0,123	0,185
p_1 / kPa	45,93	43,09	39,90	36,72
p_2 / kPa	0	1,23	2,72	4,25

- Calcule la actividad y el coeficiente de actividad Raoult de la acetona en función de x_2 .
- Estime la constante de Henry del cloroformo en acetona y calcule la actividad y el coeficiente de actividad Henry del cloroformo en función de su fracción molar.

2-9. **[Actividad de líquidos a partir de datos de energía libre de mezcla vs. composición]** La siguiente tabla contiene datos de la energía molar de mezcla (expresados en kJ/mol) de una solución líquida Sn-Cu vs. la composición, a 1400 K y presión atmosférica. Estime el coeficiente de actividad de ambos metales en la mezcla a una composición $x_{\text{Sn}} = 0,25$, a la misma T y p .

x_{Sn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\Delta_{\text{mix}}G$	0	-8,0	-11,9	-13,4	-13,8	-13,2	-12,1	-10,4	-8,1	-5,0	0

Sugerencia: encuentre la relación funcional entre el potencial químico, la fracción molar y la energía libre de Gibbs de exceso molar.

Respuestas a algunos problemas

- 2-1. a) $V = 351,7 \text{ cm}^3$; b) $\Delta V = -0,77 \text{ cm}^3$
 2-2. a) $\Delta V = 31,0 \text{ cm}^3$; b) $\Delta_{\text{mix}} V = -4,27 \text{ cm}^3$
 2-3. $V_1 = 127,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $V_2 = 162,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 2-4. a) $V_2 = 112,0 - 5,28 x_2 + 2,64 x_2^2$
 2-6. a) $\gamma_1^R = 1,140; 1,076; 1,033; 1,008; 1,000$; b) $k_{1(2)}^H = 16,56; k_{2(1)}^H = 15,19 \text{ kPa}$
 2-7. a) $a_{\text{Cu}} = 0,68$; b) 3,00
 2-8. a) y b): $k_{2(1)}^H = 20,85 \text{ kPa}$

x_2	a_1^R	γ_1^R	a_2^H	γ_2^H
0,059	0,938	0,997	0,059	1,000
0,123	0,869	0,991	0,1305	1,061
0,185	0,800	0,982	0,2038	1,102