

Serie 3

equilibrios en solución

Equilibrio de fases en sistemas de un componente

3-1. [Propiedades en coexistencia de fases a partir de datos experimentales (p, T)] Considerando los siguientes datos para el agua:

Punto de fusión del hielo					Presión de vapor del hielo					
p / bar	1,0	329	603	873	p / Pa	165,29	259,94	401,23	603,85	1132
$T / ^\circ\text{C}$	0,0	-2,5	-5,0	-7,5	$T / ^\circ\text{C}$	-15	-10	-5	0	-10

Presión de vapor del agua líquida								
p / bar	0,0019	0,0028	0,0060	0,023	0,072	0,20	0,47	1,00
$T / ^\circ\text{C}$	-15	-10	0	20	40	60	80	100
1.96	3,57	6,10	15,3	34,2	84,8	163,2	207,5	218
120	140	160	200	250	300	350	370	374

- Grafique cualitativamente el diagrama de fases (p, T) del agua. Discuta y analice la magnitud y el signo de las pendientes de las curvas de coexistencia.
- Grafique $\ln(p)$ vs. $1/T$ para la sublimación y la vaporización, y p vs. T para la fusión. Obtenga de estos gráficos $\Delta_{\text{vap}}H$, $\Delta_{\text{sub}}H$ y $\Delta_{\text{fus}}H$ a 0°C y 1 bar (estados ficticios). ¿Qué relación existe entre ellos?

Datos: $p_c = 218 \text{ bar}$; $T_c = 374^\circ\text{C}$; $\delta_{\text{hielo}} = 0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (0^\circ\text{C})$; $\delta_{\text{agua}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (0^\circ\text{C})$

3-2. [Coexistencia de fases a partir de expresiones para potenciales termodinámicos] Para una sustancia pura se propone que la energía de Helmholtz de las fases líquida y sólida puede ser aproximada con bastante precisión por:

$$A_L = \frac{1}{2} \frac{\alpha N^2}{T V} \qquad A_S = \frac{1}{3} \frac{\beta N^3}{T V^2}$$

siendo α y β constantes positivas ($\alpha < \beta$). Teniendo en cuenta que para un componente puro

$$dA = -pdV - SdT + \mu dN, \text{ determine:}$$

- El potencial químico de cada fase en función de su densidad molar ($\rho_{L,S} = N_{L,S} / V$) y T .
- La presión de cada fase en función de su densidad y la temperatura.
- La relación entre ρ_L y ρ_S , teniendo en cuenta que, a una dada temperatura, la presión de ambas fases en coexistencia es la misma.
- ¿Cuál será la fase estable a alta densidad? Justifique. Considere ambas densidades, expresadas en las unidades correspondientes con α y β , como mayores a 1.
- El signo del cambio de entropía de solidificación.

- 3-3. **[Propiedades en coexistencia de fases a partir de curvas (p,T)]** Estime el volumen molar del vapor en equilibrio con I₂(s) a 298 K y compárelo con el valor que se obtendría si el gas fuera ideal. La dependencia de la presión de vapor del sólido con T está dada por la ecuación empírica:

$$\log(p_{\text{sub}} / \text{bar}) = -3512,83 (T / \text{K})^{-1} - 2,013 \log(T / \text{K}) + 13,37$$

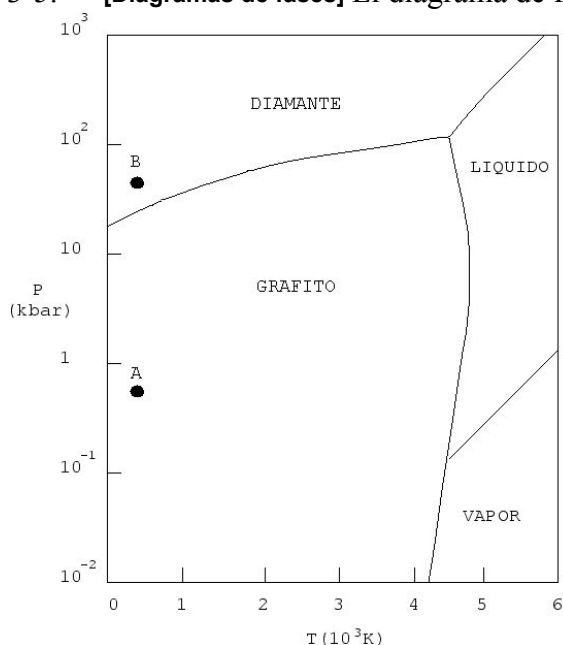
Datos: $\Delta_{\text{sub}}H(\text{I}_2, 25^\circ\text{C}) = 244,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; $\delta(\text{I}_2, \text{s}) = 4,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $M_r \text{I}_2 = 254 \text{ g/mol}$

- 3-4. **[Propiedades en coexistencia de fases a partir de curvas (p,T)]** Obtenga una expresión para la presión de vapor del benceno líquido sabiendo que la temperatura de fusión normal es 5,53°C, $\Delta_{\text{fus}}H = 10,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la presión de vapor del benceno sólido en las cercanías del punto triple está dada por:

$$\ln(p_{\text{sub}} / \text{Pa}) = -2430 (T / \text{K})^{-1} + 17,159$$

Indicar las aproximaciones realizadas.

- 3-5. **[Diagramas de fases]** El diagrama de fases del carbono se muestra en la siguiente figura.



Indique:

- ¿Cuántos puntos triples hay en este diagrama y qué fases están equilibrio en cada uno?
- ¿Cómo es el diagrama vs. T cuando se aumenta la temperatura a $p = \text{cte}$, partiendo de los puntos A y B?
- ¿Cómo es la entropía y la densidad del diamante respecto a la del grafito, en la curva de coexistencia?
- ¿Cómo es la densidad del grafito respecto a la del líquido, en la curva de coexistencia?
- ¿Cómo es el diagrama vs. p cuando se aumenta la presión a $T = \text{cte}$, partiendo del punto A?

- 3-6. **[Diagramas de fases]** Al calentar nitrato de amonio a 1 bar entre 0 °C y 100 °C, se observan sucesivamente tres formas alotrópicas sólidas denominadas respectivamente IV, III y II. Suponiendo que S y V son independientes de T y p en el ámbito considerado, dibuje el diagrama de fases en las cercanías del punto triple IV–III–II, calcule las coordenadas del mismo y determine la pendiente de la curva de coexistencia IV–II.

Transición	IV–III	III–II
$T_{\text{trans}} / ^\circ\text{C}$	32	84
$\Delta V / \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,024	-0,015
$\Delta S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	0,0686	0,0619

3-7. [Efecto de la presión mecánica sobre la p_{vap} de una fase condensada]

- Calcule la presión del vapor de ácido acético en estado líquido a 298,2 K cuando la presión total (mecánica) sobre el líquido es de 200 bar.
- La regla de las fases indica que cuando coexisten dos fases de un componente puro, la presión de vapor queda determinada a una dada T (hay un solo grado de libertad). ¿Cómo explica que la presión de vapor varía con la presión mecánica sobre la fase condensada?

Datos: A 298,2 K: $p^* = 28,2$ Torr (p_{vap} sin presión mecánica sobre el líquido); $\delta_{\text{liq}} = 1,0492$ g.cm⁻³; $M_r = 60,05$ g.mol⁻¹

Equilibrio de fases en sistemas de varios componentes

3-8. [Diagrama (p - x y p - y) a partir de datos experimentales; leyes de Henry y Raoult] Se cuenta con los siguientes datos de composición de las fases líquida y vapor, y de presión de vapor, para soluciones líquidas de éter etílico (1) y acetona (2) a 30 °C:

x_1	0,000	0,020	0,066	0,162	0,504	0,749	0,867	1,000
y_1	0,000	0,070	0,210	0,406	0,700	0,827	0,896	1,000
p / kPa	38,02	39,65	45,04	54,61	74,37	82,25	84,93	86,66

- Grafique las presiones parciales de ambos componentes y la presión total en función de la composición de la fase líquida. Indique en el mismo gráfico las curvas correspondientes al comportamiento predicho por el modelo de mezclas ideales.
- Obtenga las constantes de Henry de éter en acetona y de acetona en éter, a 30 °C. Para ello, ajuste las funciones p_i vd x_i usando un polinomio de grado 3. Verifique que en el intervalo en que un componente cumple la ley de Raoult, el otro cumple la ley de Henry.

3-9. [Caracterización de azeótropos usando un modelo de mezclas] Considerando que las mezclas de benceno y ciclohexano se ajustan al modelo de mezclas simétrico dado por $G^E = B(T) x_1 x_2$, donde $B = 1270$ J.mol⁻¹ a $T = 293$ K, y $dB/dT = -7,0$ J K⁻¹.mol⁻¹:

- Calcule H^E y S^E para la mezcla equimolar, y compare con los valores experimentales: 836 J.mol⁻¹ y 1,76 J K⁻¹.mol⁻¹, respectivamente.
- Decida si la mezcla anterior presenta azeótropo a $T = 293$ K, sabiendo que las presiones de vapor de los líquidos a 293 K son: $p_{\text{Bz}}^* = 10,059$ kPa y $p_{\text{Cy}}^* = 10,334$ kPa.

3-10. [Solubilidad de gases en líquidos; k_H a partir de datos de solubilidad] Las solubilidades de N₂ y O₂ en H₂O a 273 K y 1 bar valen 23,5 y 48,9 cm³.dm⁻³, respectivamente.

- Calcule la constante de Henry para ambos gases.
- Calcule las fracciones molares de N₂ y O₂ disueltos en agua, a $T = 273$ K, en equilibrio con aire (79% de N₂ y 21% de O₂) a $p = 1$ bar.
- Calcule la composición de la mezcla de N₂ y O₂ que se obtiene al desorber completamente los gases disueltos.

- 3-11. **[Solubilidad ideal de sólidos en líquidos]** Calcule la solubilidad ideal de SnI_4 en SiCl_4 líquido, a 25 °C, sabiendo que el punto de fusión de SnI_4 es 417,7 K y su ΔH_{fus} vale 18,73 kJ/mol.
- 3-12. **[Solubilidad de sólidos en fluidos a alta presión]** Calcule la solubilidad del naftaleno (2) sólido en etileno supercrítico a 308 K y a $p = 60$ bar y $p = 100$ bar.
- suponiendo que vale el modelo de gases ideales.
 - usando la ecuación del virial hasta el segundo coeficiente.
 - Compare con los valores experimentales y discuta la diferencia: $y_2 = 4,9 \times 10^{-4}$ ($p = 60$ bar), $y_2 = 1,09 \times 10^{-2}$ ($p = 100$ bar).
 - Calcule φ_2^∞ a ambas presiones.
- Datos:** $p_2^*(s, 308 \text{ K}) = 28 \text{ Pa}$; $\rho_2(s) = 1,0253 \text{ g/cm}^3$, $B_{22} = -2700 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{11} = -138 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{12} = -550 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 3-13. **[Propiedades coligativas; equilibrio osmótico]** A 30 °C la presión de vapor del agua pura vale 41,69 mbar y su volumen molar 18,10 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Sabiendo que a esa temperatura la presión osmótica de una solución acuosa 1 molal en sacarosa vale 27,2 bar, calcule:
- la actividad y el coeficiente de actividad del H_2O en la escala de Raoult.
 - la presión de vapor de agua en equilibrio con esa solución i- en equilibrio con agua pura a través de una membrana semipermeable y ii- en ausencia de equilibrio con agua pura.
- 3-14. **[Propiedades coligativas; descenso crioscópico]** Estime la diferencia entre los puntos de congelación del agua pura y saturada con aire, a $p = 1$ bar.
- Dato:** $\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,003 \text{ kJ}^{-1} \cdot \text{mol}$, $k^{\text{H}}(\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}) = 5 \times 10^9 \text{ Pa}$, $k^{\text{H}}(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 3,3 \times 10^7 \text{ Pa}$

Equilibrio químico en solución

- 3-15. **[Efecto de la temperatura; expresiones polinómicas para C_p]** Para la reacción de formación de amoníaco gaseoso, la entalpía estándar vale -11.03 Kcal / mol, a 25 °C.
- Obtenga una expresión para la entalpía estándar en función de la temperatura, sabiendo que las capacidades caloríficas (C_p en $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y T en K) están dadas por:

$$C_p(\text{NH}_3) = 6,189 + 7,787 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(\text{N}_2) = 6,449 + 1,413 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6,947 + - 0,200 \times 10^{-3} T$$
 - Obtenga una expresión de la constante termodinámica en función de la temperatura, usando para ello el resultado anterior y sabiendo que $K(450^\circ\text{C}) = 0,00655$ (atm).
 - Obtenga una expresión de la energía de Gibbs en función de la temperatura.
 - Calcule la entropía de reacción a 450 °C.
- 3-16. **[Efecto de la presión; uso de estados tipo distintos]** Considere el equilibrio:
- $$\text{CaCO}_3(s) = \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$$
- ¿Cuánto aumenta la solubilidad del carbonato de calcio cuando se lo lleva de 1 bar a 1000 bar a 298 K?

b) ¿Qué estado tipo usa para cada especie?

Datos: a 298 K, $V^*(\text{CaCO}_3) = 34,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V^\infty(\text{Ca}^{2+}) = -30,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V^\infty(\text{CO}_3^{2-}) = 8,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

3-17. [No idealidad en reacciones gaseosas; variación de la constante de equilibrio con la presión] La tabla da los valores de K_p (estado tipo: 1 atm) y de J_ϕ (cociente de factores de fugacidad) a 450 °C para la reacción de formación de amoníaco gaseoso: $1/2 \text{ N}_2 + 3/2 \text{ H}_2 = \text{NH}_3$

p / atm	$10^3 K_p$	J_ϕ	$10^3 K$
10	6,59	0,988	
30	6,76	0,969	
50	6,90	0,953	
300	8,84	0,750	
600	12,94	0,573	
1000	23,28	0,443	

Los valores de K_p fueron calculados partiendo de mezclas de N_2 e H_2 1:3 y determinando la cantidad de NH_3 luego de alcanzado el equilibrio, mientras que los valores de J_ϕ fueron calculados en base a un modelo de para mezcla de gases.

- Calcule la constante termodinámica, $K = K_p \times J_\phi$, a cada presión y analice por qué aumenta con la presión. ¿Es natural que así sea o tiene que ver con alguna aproximación que no se cumple? Discuta las aproximaciones realizadas.
- Obtenga el valor verdadero de K por extrapolación.

Respuestas a algunos problemas:

3-1. b) $\Delta_{\text{vap}}H = 41,29 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{sub}}H = 46,94 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{fus}}H = 5,66 \text{ kJ/mol}$

3-2. a) $\mu_L = (\alpha / T) \rho_L$; $\mu_S = (\beta / T) \rho_S^2$

b) $p_L = (1/2) (\alpha / T) \rho_L^2$; $\mu_S = (2/3) (\beta / T) \rho_S^3$

c) $\rho_L^2 = (4/3) (\beta / \alpha) \rho_S^3$

d) a alta densidad, $\mu_L < \mu_S$, y por tanto es más estable el líquido

e) el resultado anterior indica que $(\partial p / \partial T)_{\text{coex}} < 0$, y como de b) surge que a la misma

(pT) , $\rho_L > \rho_S$, y por tanto $\Delta_{\text{solid}}V > 0$, entonces $\Delta_{\text{solid}}S < 0$

3-3. $V = 51,5 \text{ m}^3/\text{mol}$; $V(\text{gi}) = 51,6 \text{ m}^3/\text{mol}$

3-4. $\ln(p_{\text{vap}} / \text{Pa}) = -1155 (T / \text{K})^{-1} + 12,584$

3-6. Punto triple: 335,7 K; 879,1 bar. $(\partial p / \partial T)_{\text{coex IV-II}} = 145,0 \text{ bar/K}$

3-7. a) $p_{\text{vap}}(200 \text{ bar}) = 44,7 \text{ Torr}$

3-8. b) $k_{1(2)}^H = 158 \text{ kPa}$; $k_{2(1)}^H = 71 \text{ kPa}$

3-9. a) $H^E = 830 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^E = 1,75 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. b) Sí

3-10. a) $k^H(\text{O}_2) = 2,55 \times 10^4 \text{ bar}$; $k^H(\text{N}_2) = 5,35 \times 10^4 \text{ bar}$. b) $x_{\text{O}_2} = 8,2 \times 10^{-6}$; $x_{\text{N}_2} = 1,5 \times 10^{-5}$;
 $y_{\text{O}_2} = 0,36$; $y_{\text{N}_2} = 0,64$

3-11. $x(\text{SnI}_4) = 0,1144$

3-12. a) $y_2^{\text{id}}(60 \text{ bar}) = 4,67 \times 10^{-6}$; $y_2^{\text{id}}(100 \text{ bar}) = 2,8 \times 10^{-6}$ b) $y_2^{\text{id}}(60 \text{ bar}) = 6,30 \times 10^{-6}$; $y_2^{\text{id}}(100 \text{ bar}) = 4,62 \times 10^{-6}$. b) $y_2^{\text{vir}}(60 \text{ bar}) = 6,0 \times 10^{-5}$ $y_2^{\text{vir}}(100 \text{ bar}) = 1,97 \times 10^{-4}$. d) $\phi_2^\infty(60 \text{ bar}) = 0,0129$; $\phi_2^\infty(100 \text{ bar}) = 4,24 \times 10^{-4}$

3-13. a) $a_1 = 0,981$, $\gamma_1^{\text{R}} = 0,998$. b) i. $p = 41,69 \text{ mbar}$ ii. $p = 40,88 \text{ mbar}$.

3-14. $\theta = 2,4 \times 10^{-3} \text{ K}$

3-16. b) 3,12 veces