

VI - Propiedades de materiales.

1. Prob. 3.4-12 y 13.12-8. Demostrar que el potencial químico μ_j del componente j de una mezcla de gases ideales simples ($c_{Vj} = cte = c_j R$) cumple:

$$\mu_j = RT \ln \left(\frac{N_j v_0}{V} \right) + RT \phi_j(T). \quad (1)$$

Encontrar la forma explícita de la función ϕ_j . Expresar el resultado en función de P , T y la fracción molar x_j . Demostrar que μ_j se puede escribir en función de la presión parcial del componente j y de la temperatura.

2. Prob. 3.4-13. Una pared impermeable y diatérmica divide un recipiente en dos partes iguales, cada una de volumen V . Una de ellas contiene 1 mol de H_2 y la otra 3 moles de Ne. El conjunto se mantiene a temperatura fija T . De repente la pared se hace permeable al H_2 pero no al Ne y al cabo de un tiempo se restablece el equilibrio. Encontrar los números de moles de H_2 y de Ne en cada parte y las presiones.
3. Prob. 3.4-15 Un recipiente está dividido en dos partes de volúmenes nV_0 y mV_0 , de paredes rígidas y diatérmicas. El primer subvolumen contiene n moles de H_2 y el segundo, m moles de Ne, cada uno considerado gas ideal simple. El sistema se mantiene a temperatura constante T . Se rompe la pared separadora y se espera al restablecimiento del equilibrio. Encontrar la presión inicial de cada subvolumen y la presión final. Encontrar el cambio de entropía del sistema. ¿Cómo está relacionada con la entropía de mezcla?

4. Prob. 13.2-2 y 13.2-3. 2 moles de H_2O se encuentran en una vasija a 2000 K y presión de 10^3 Pa. Si la constante de equilibrio es $K_P(2000 \text{ K}) = 0.0877 \text{ Pa}^{1/2}$ ¿cuáles son las fracciones molares de cada componente? La reacción es $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$ ¿cuáles serían las fracciones molares si inicialmente hubiera 1 mol de O_2 y 2 de H_2O ?

5. Prob. 13.2-7. Un sistema que contiene inicialmente 0,02 kg de CO y 0,02 kg de O_2 se mantiene a temperatura constante de 3200 K y presión de 0,2 MPa. A esta temperatura la constante de equilibrio es $K_P = 0,0424$ MPa. ¿Cuál es la masa de CO_2 en equilibrio?

6. Prob.13.2-6. Se define grado de reacción como

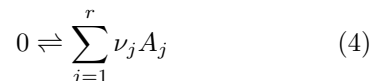
$$\varepsilon = \frac{\Delta \tilde{N} - \Delta \tilde{N}_{min}}{\Delta \tilde{N}_{max} - \Delta \tilde{N}_{min}} \quad (2)$$

donde $\Delta \tilde{N}_{max}$ $\Delta \tilde{N}_{min}$ son el mayor y menor valor posible de $\Delta \tilde{N}$ teniendo en cuenta que todos los números de moles deben ser mayores o iguales que cero. El pentacloruro de fósforo se disocia a temperaturas superiores a 500 K según la reacción $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$. Inicialmente tenemos una muestra de $1,9 \times 10^{-3}$ kg de PCl_5 a 593 K y $0,314 \times 10^5$ Pa. Cuando la reacción ha llegado al equilibrio el sistema ocupa un volumen de 2,4 litros. Determinar la constante de equilibrio y el grado de reacción.

7. La energía interna de una mezcla de r gases ideales puede escribirse como:

$$U = \sum_{j=1}^r (N_j u_{oj} + N_j \int_{T_0}^T c_{Vj}(T) dT) \quad (3)$$

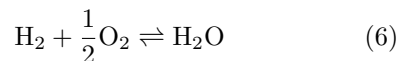
donde T_0 es una temperatura a la que se conoce la energía interna molar de cada gas (típicamente 25°). Supongamos que reaccionan según la ecuación química



En la que A_j son las fórmulas químicas de las moléculas de cada gas y ν_j los coeficientes enteros necesarios para el ajuste de la ecuación. Mostrar que el calor de reacción está dado por:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT \sum_{j=1}^r \nu_j + \sum_{j=1}^r [\nu_j u_{oj} + \nu_j \int_{T_0}^T c_{Vj}(T) dT] = \sum_{j=1}^r (\nu_j u_{oj}) + RT_0 \sum_{j=1}^r \nu_j + \sum_{j=1}^r \int_{T_0}^T c_{Pj}(T) dT \quad (5)$$

El calor de formación del agua según la reacción



a 25° es $dH/d\tilde{N} = -241,8$ kJ/mol. Considerar c_p constantes con valores (promedio entre 25° y 700

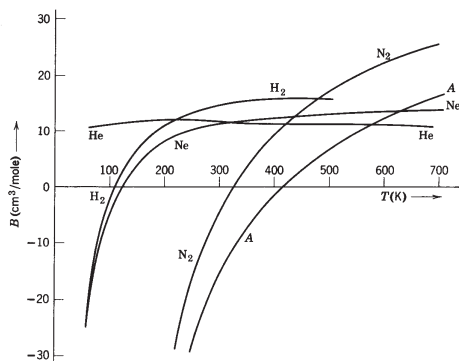
K): H_2O (g): 35.6 J/mol.K, H_2 : 29.2 J/mol.K y O_2 : 31.4 J/mol.K Deducir su valor a 700 K ¿Puede suponerse el calor de reacción razonablemente constante? (medidas experimentales explícitas dan $\Delta H(700 \text{ K}) = -245.62 \text{ kJ/mol}$).

- En muchas reacciones y dentro de amplios márgenes de temperatura y presión el calor de reacción Q_R puede considerarse constante. Conociendo la constante de equilibrio $K_P(T_0) \equiv K_{P0}$ a una temperatura dada T_0 , determinar $K_P(T)$ a cualquier otra temperatura. Utilizar la relación de van 't Hoff entre el calor de reacción y la constante de equilibrio.
- Prob. 13.3-2. Obtener el desarrollo del virial para un hipotético gas que cumpliera exactamente la ecuación de estado de van der Waals: $P = RT/(v - b) - a/v^2$ y expresar los coeficientes del desarrollo en función de a y b . Mostrar que en un tal gas el segundo coeficiente depende de la temperatura según la forma:

$$B(T) = B_0 + B_1/T \quad (7)$$

con B_0 y B_1 constantes.

- Determinar a qué temperatura (T_B - temperatura de Boyle) es nulo $B(T_B)$ para un gas de van der Waals. Buscar los datos de a y b que representan mejor al H_2 , Ne, N_2 , y A y determinar su temperatura de Boyle teórica. Compararla con la realmente observada (figura siguiente). Una conclusión interesante de este problema y el anterior es que se puede estimar el tamaño de las moléculas a partir de la medida experimental de $B(T)$ (siempre dentro de la aproximación de van der Waals) pues b es 4 veces el volumen efectivo que ocupa un mol, es decir N_A moléculas, que se pueden ver como esferas, pues están en rápida rotación. Determinar el radio de las moléculas de H_2 , N_2 , A, CO_2 y SF_6 (datos reales aproximados: $r(\text{A}) = 1.3$, $r(\text{CO}_2) = 1.8$, $r(\text{N}_2) = 1.5$, $r(\text{H}_2) = 1.4$, $r(\text{SF}_6) = 2.56$ todos $\times 10^{-10} \text{ m}$).



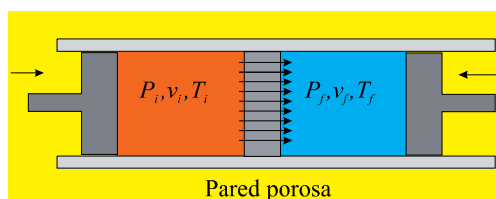
- Prob. 13.3-4 y 13.3-3. Dentro de la precisión que puede obtenerse gráficamente de la figura,

y dentro del rango de temperaturas que abarca, comprobar que el coeficiente $B(T)$ puede aproximarse razonablemente bien por la expresión: $B(T) = B_0 - B_1/T$ para H_2 y para Ne. Obtener los valores de las constantes B_0 y B_1 . Obtener $c_V(T)$ y $C_P(T, v)$.

- Utilizando la misma argumentación que la empleada para deducir la ley de Raoult (presión de vapor de una disolución), obtener la temperatura de equilibrio de fases de una disolución a presión dada, conociendo la temperatura de transición del disolvente puro, el calor latente y suponiendo que el soluto no se disuelve en una de las fases. Particularizar para el caso de transición líquido-gas. Comprobar que se obtiene el mismo resultado usando la ley de Raoult y aplicando después la ecuación de Clapeyron. Ayuda: expresar la igualdad del potencial químico del disolvente en las dos fases y desarrollarlo en serie como función de la temperatura, conservando hasta el término lineal.
- Prob. 13.5-3. 20 gramos de azúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se disuelven en 250 cm^3 de agua. El calor latente de vaporización del agua a 100°C es 2257 J/g , y puede considerarse aproximadamente constante. También puede considerarse que el azúcar no se evapora. ¿Cuál será la presión de vapor del agua pura y de la disolución a 350 K ? ¿Cuál será la temperatura de ebullición a presión atmosférica?
- Se prepara una muestra de 50.00 ml de una solución acuosa que contiene 1.08 g de una proteína del plasma sanguíneo. La disolución tiene una presión osmótica de 780 Pa a 298 K . ¿Cuál es la masa molar de la proteína?
- Una botella de litro contiene $0,5 \text{ l}$ de agua a $T = 298 \text{ K}$. El espacio vacío lo llenamos con CO_2 a 1.5 atm de presión. Usando la ley de Henry determinar la presión final de equilibrio y la concentración molar de CO_2 en el líquido si a 1 atm y 298 K la concentración de equilibrio es 0.15 g de CO_2 en 100 g de agua.
- Tenemos dos disoluciones de NaCl en agua (se supone que el NaCl se disocia totalmente en Na^+ y Cl^- al disolverse) con distinta concentración. Se unen mediante una membrana que permite el paso de iones Na^+ pero no Cl^- ni disolvente. Utilizando la ecuación de Nernst determinar la diferencia de potencial. Estimar (orden de magnitud, haciendo aproximaciones groseras) el número de iones Na^+ que pasan a través de la membrana para conseguir dicha diferencia de potencial. Ayuda: dado que las dos disoluciones son equipotenciales (conductoras) el exceso de carga de una y otra se situará muy cerca, a un lado

y otro de la membrana de separación, formando como un condensador plano, suponer que el espesor de la membrana es a , y su área A . Calcular valores numéricos para concentraciones 0,01 mol/litro y 0,001 moles/litro, espesor 0.2 mm y área 3 cm². ¿Cuáles son las fracciones molares y cómo cambia la ecuación de Nernst si las concentraciones se dan en moles/litro en lugar de fracciones molares? ¿Cuál sería el número de iones Na⁺ que pasarían al otro lado si no tuvieran carga y cada disolución tuviera un volumen de 50 cm³? (Datos similares a los de la práctica VI de Termodinámica).

17. (Del examen de junio de 2008) Ver figura: tenemos un recipiente de dos compartimentos. En el lado izquierdo hay una disolución con una concentración molar x de soluto a presión P_i , en el otro hay disolvente puro a presión menor P_f . La separación es una pared porosa que permite pasar al disolvente pero no al soluto. El conjunto se mantiene a temperatura constante $T = T_i = T_f$ mediante un baño térmico. Para el ejemplo particular siguiente también puede suponerse $v_i = v_f = v =$ volumen específico del disolvente puro.



En el proceso llamado "ósmosis inversa" para desalar agua se comienza con $V_i = 1 \text{ m}^3$ de agua de mar, que contiene un 3,5% de sal en peso (suponer que es únicamente NaCl, pesos atómicos: Na 22,990, Cl 35,453, H 1,008, O 16,000, todo en una), mientras que el lado derecho está vacío (y por tanto $V_f = 0$). En el lado derecho se aplica presión atmosférica $P_f = 0,1 \text{ MPa}$, y en el izquierdo una presión constante $P_i = 7 \text{ MPa}$. Todo sucede a $T = 300 \text{ K}$.

- Explicar si pasará agua al lado vacío siempre que $P_i > P_f$ o se necesita aplicar una presión mucho mayor que P_f . ¿Cuál es la presión mínima que hay que aplicar?
- Explicar también si pasará toda el agua a la derecha o el proceso se detendrá antes. Determinar la concentración final de la disolución y los volúmenes finales de agua pura y disolución.
- Determinar el trabajo realizado en el proceso.Cuál sería el trabajo necesario para conseguir la misma cantidad de agua pura convirtiéndolo íntegramente en calor y suministrándolo al agua

para evaporarla a presión atmosférica (calor latente de vaporización $L = 2257 \text{ J/g}$

(Nota: el NaCl es un electrolito y por cada mol disuelto hay dos en la disolución: 1 de Cl⁻ y 1 de Na⁺. La presión osmótica real del agua de mar es 25 bar).

18. Determinar la presión osmótica de un agua turbia con arcilla disuelta en granos de 10^{-6} m de radio y una concentración en peso igual a la del agua de mar, 3,5% en peso. Suponer la densidad de la arcilla 2 g/cm^3 . Tenemos una vasija cuyo fondo es un filtro poroso de porcelana que deja pasar el agua pero no la arcilla. Hasta qué altura por encima del filtro debe llegar el agua turbia para que el agua atravesase el filtro quedando limpia.

La misma pregunta si se pusiera agua de mar y el filtro fuera de acetato de celulosa, que deja pasar el agua pero no la sal. ¿Qué diferencia cualitativa fundamental hay entre filtrar el agua turbia y el agua salada?

19. Disoluciones ideales. Una disolución es ideal si la energía libre de Gibbs está dada por la expresión 13.31 del Callen para todas concentraciones (no sólo para $N_1 \ll N_2$). En ese caso $\psi(P, T)$ es el potencial químico, (o g) del componente 2 puro. Es decir:

$$G(T, P, N_1, N_2) = N_1 g_{10}(T, P) + N_2 g_{20}(T, P) + N_1 RT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (8)$$

Sea x la fracción molar del componente 1.

- Obtener el potencial químico de cada componente en función de g_{10} , g_{20} , T y x sin hacer ninguna aproximación adicional.
- Sean T_1 y T_2 las temperaturas de ebullición del componente 1 y 2 puros a presión dada P y L_1 y L_2 los correspondientes calores latentes, supuestos constantes. Suponiendo que el vapor es gas ideal mostrar que para una presión P fijada la composición del vapor y del líquido a una temperatura T están dadas por las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{T - T_1}{T^2} = \frac{R}{L_1} \ln \frac{x_g}{x_l} \quad (9)$$

$$\frac{T - T_2}{T^2} = \frac{R}{L_2} \ln \frac{1 - x_g}{1 - x_l} \quad (10)$$

- Dibujar las líneas límite de coexistencia de líquido y vapor tomando los siguientes datos: $T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$, $L_1/R = L_2/R = 1000 \text{ K}$. Sugerencias: 1) dar valores a T entre T_1 y T_2 . 2) Calcular el lado izquierdo de cada ecuación

anterior para cada valor de T . 3) Obtener x_g y x_l despejando del sistema que queda. 4) Escribir los valores de T, x_g y x_l en 3 columnas y dibujar T primero como función de x_l y luego como función de x_g , en la misma gráfica.

d) Determinar el calor desprendido o absorbido al mezclar los dos componentes a temperatura y presión constantes. El notable resultado es otra propiedad de las disoluciones ideales.

20. Según la Física Estadística Clásica el segundo coeficiente del virial $B(T)$ de un gas real depende de las fuerzas intermoleculares según la expresión:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty [1 - \exp(-\frac{U(r)}{k_B T})] r^2 dr \quad (11)$$

(Landau-Lifshitz, 72.5), donde $k_B = R/N_A$ es una constante universal (cte de Boltzmann) y $U(r)$ es la energía potencial de interacción entre dos moléculas a distancia r . Calcular $B(T)$ suponiendo que $U(r) = -A/r^n$ si $r > 2r_0$ y $U(r) = \infty$ si $r < 2r_0$ (modelo de esferas duras atractivas, donde r_0 es el radio de las esferas). Hacer aproximaciones teniendo en cuenta que el sistema sólo será gas a temperaturas suficientemente altas para que $U(r)/k_B T \ll 1$. El modelo de van der Waals corresponde al caso $n = 6$. El resultado notable es que la simple medida del coeficiente de compresibilidad $z \equiv Pv/RT$ es suficiente para determinar el tamaño de las moléculas y las fuerzas entre ellas. Para moléculas no esféricas (CO_2 por ejemplo) la aproximación se justifica porque están en rápida rotación y se ven como esferas.