

CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

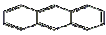
(GRADO EN QUIMICA 2016-2017)

TEMA 1

1. Se dice que dos magnitudes son homogéneas entre sí cuando tienen la misma dimensión. De acuerdo con Fourier (precursor del Análisis Dimensional junto con Lord Kelvin), todos los términos de una ecuación física deben ser homogéneos. Demuéstrese este último aserto para el caso de la ecuación termodinámica: $G = U + PV - TS$. Demuéstrese que los argumentos de las funciones exponenciales y trigonométricas deben ser adimensionales.
2. Calcúlese la equivalencia entre unidades de masa atómica (uma) y gramos (g).
3. Calcúlese la equivalencia entre atmósferas (atm) y pascales (Pa).
4. Calcúlese la equivalencia entre electro-voltios (eV) y julios (J).
5. Calcúlese la equivalencia entre atmósfera·litro (atm·L) y julio (J).
6. Sea $y = f(x) \cdot g(x)$. Calcúlese $y' = dy/dx$.
7. Compárese $\Delta(PV)$ y $d(PV)$ (Δ = incremento; d = diferencial).
8. Sea $z = z(x,y)$. Defínase el concepto de derivada parcial.
9. Demuéstrese que $\frac{dz_y}{dx_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$.
10. Calcúlese $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$ y $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$.
11. Demuéstrese que si $f = f[g(x,y)]$, entonces $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_y$.
12. Demuéstrese que si $f = f(x,y)$ y $g = g(x,y)$, entonces $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$.
13. Dedúzcase la ecuación del gas ideal a partir de las leyes de Boyle y Charles-Gay-Lussac.
14. $PV = k_1$ (Boyle), $V/T = k_2$ (Charles-Gay-Lussac) $\Rightarrow PV^2/T = k_1 \cdot k_2 = K \Rightarrow PV^2 = KT$ para una cantidad fija de gas ideal. ¿Es correcto el argumento?

15. Demuéstrese que las ecuaciones $PV/T = C_1$ para m constante y $V/m = C_2$ (C_1 y C_2 constantes) para T y P constantes, conducen a $PV/mT = \text{constante}$.

16. ¿Podríamos emplear el agua como líquido termométrico?

17. ¿Cómo es posible, de acuerdo con la hipótesis de Avogadro, que dos volúmenes iguales de moléculas de tamaño tan distinto como vapor de agua (H_2O) y vapor de antraceno ($C_{14}H_{10}$: ) a P y T constantes, tengan el mismo número de moléculas? Compárense los parámetros geométricos de ambas moléculas.

18. En la tabla adjunta, las cifras de la fila superior representan la presión de un gas en el depósito de un termómetro de gas de volumen constante cuando dicho depósito se halla en condiciones del punto triple (PT) del agua. La fila inferior representa las lecturas correspondientes de la presión cuando el depósito está rodeado de una sustancia a una temperatura constante desconocida. Calcúlese la temperatura en la escala de los gases ideales de esta sustancia.

$P_{PT}/\text{mm Hg}$	1000.0	750.00	500.00	250.00
$P/\text{mm Hg}$	1535.3	1151.6	767.82	383.95

19. Distíngase entre “punto de hielo” y “punto de congelación del agua”. ¿Cuál debe ser mayor? ¿A qué se debe la diferencia?

20. ¿Qué quiere decir que el punto triple del agua viene representado por una línea en un diagrama P - V ? ¿Qué volumen ocupa 1 g de agua en el punto triple?

21. Para 1 mol de N_2 gaseoso a 0°C , se miden los siguientes volúmenes en función de la presión:

P/atm	1	3	5
V/cm^3	22405	7461.4	4473.1

Calcúlese el valor de la constante de los gases R .

22. Sabiendo que la ecuación de estado de un gas ideal es de la forma $P = P(n, T, V)$, demuéstrese que un gas ideal cumple:

$$dP = P \left[\frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right]$$

Sea 1 mol de gas ideal a 300 K en un recipiente de 30 L que incrementa su temperatura en 1 K y su volumen en 0,05 L. Estímese el valor de ΔP a partir de la ecuación anterior y calcúlese dicho incremento exactamente.

23. Cada persona respira en promedio unas 12 veces por minuto inhalando medio litro de aire cada vez. Calcule qué tanto por ciento de todo el aire de la atmósfera terrestre será respirado por la población humana, aproximadamente 6 mil millones de personas, a lo largo de toda su vida, asumiendo una media de 70 años, sabiendo que el radio de la tierra es 6370 km. Asuma así mismo que el aire está compuesto por 80% de nitrógeno y 20% de oxígeno.

24. Disponemos de dos recipientes iguales y separados que contienen ciertas cantidades de un gas cuyo comportamiento suponemos ideal. Los recipientes se encuentran inmersos en sendos baños térmicos que mantienen constantes su temperatura en 25 °C y 100 °C, respectivamente. Si conectamos ambos recipientes mediante un tubo de volumen despreciable, ¿qué tanto por ciento de moles de gas habrá en cada recipiente una vez alcanzado el estado estacionario?
25. De acuerdo con el protocolo de Kioto, la cuota anual de emisión de dióxido de carbono de España en 2010 quedó establecida en 333 millones de toneladas. Suponga que ese gas quedara depositado sobre la superficie de nuestro país (504782 km²). ¿Qué altura alcanzaría la capa de CO₂ a 1 atm y 25 °C? Suponga un comportamiento ideal del gas.
26. Se introducen 2 moles de amoníaco en un recipiente cerrado de 2 L de volumen y a continuación se calienta hasta 300 °C. A dicha temperatura el amoníaco se disocia parcialmente en sus componentes hidrógeno y nitrógeno. Sabiendo que al medir la presión final se obtiene 50 atm, calcule cuantos moles de NH₃, H₂ y N₂ hay suponiendo que se comportan idealmente.
27. Durante el último siglo, el nivel medio del agua del mar ha subido en todo el planeta unos 15 cm debido a que la temperatura media del planeta también ha aumentado aproximadamente 0.6 °C. Pero esa elevación no ha sido fundamentalmente debida a la fusión de los hielos de los polos o glaciares, sino al proceso menos mediático de dilatación del agua. Evidentemente el calentamiento del agua del mar no es homogéneo, siendo más apreciable en las aguas más superficiales. A modo de simple estimación, calcule cuanto aumentará la altura del nivel del mar si se calienta 0.6 °C el agua del primer kilómetro de profundidad sabiendo que el coeficiente de dilatación cúbico del agua es $\alpha = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

(GRADO EN QUIMICA 2016-17)

TEMA 2

1. Señálense las características de las integrales de línea en comparación con las integrales ordinarias. Analícese el cálculo, para un gas ideal, del trabajo reversible de una expansión/compresión.

2. Demuéstrese que X es una función de estado si y sólo si $\oint dX = 0$.

3. Analícese la igualdad: $\int_1^2 \delta q = q_2 - q_1$, donde $q = \text{calor}$.

4. Procesos reversibles y procesos cuasiestáticos. ¿Qué concepto es más restrictivo?

5. Demuéstrese que: (a) $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ y (b) $C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

6. Compárense dU_p y dU_v . Dada la naturaleza de función de estado de U , ¿no deberían ser idénticas? Calcúlense para el caso de un gas ideal.

7. Analícese las razones por las que en el experimento de Joule no se consiguió detectar un cambio de temperatura del depósito del agua donde se introduce el tanque con el gas.

8. ¿Cómo se resuelven las dificultades encontradas en el experimento de Joule empleando el operativo diseñado en el experimento de Joule-Thomson? Analícese la reversibilidad/irreversibilidad en ambos experimentos y su repercusión en el cálculo de las magnitudes involucradas.

9. Analícese en detalle los diagramas T - P contruidos a partir de experimentos Joule-Thomson. Curvas isoentálpicas. Coeficiente de Joule-Thomson. Temperatura de inversión.

10. ¿Qué forma tienen las curvas isoentálpicas de un experimento de Joule-Thomson realizado con un gas ideal?

11. Analícese, a la luz del Primer Principio de la Termodinámica, las expansiones adiabáticas irreversibles de un gas ideal. Compárense los valores de q , w , ΔU , ΔH y ΔT para un proceso reversible que transcurra entre los mismos volúmenes inicial y final. ¿Cabría esperar que los valores de ΔU y ΔH fueran idénticos en ambos tipos de expansiones apelando a la naturaleza de funciones de estado de U y H ?

12. Para un proceso adiabático el Primer Principio predice que $dU = \delta w$. ¿No representa esta ecuación una contradicción tomando en consideración que indica que δw es una diferencial exacta?
13. Demuéstrese que los trabajos reversibles realizados por el pistón y el sistema en un experimento de expansión/compresión son siempre idénticos.
14. Demuéstrese que la distinta asignación de signos a la fuerza realizada por el pistón sobre el sistema y a aquella realizada por el sistema sobre el pistón en un experimento de expansión/compresión, conduce a criterios diferentes para el signo del trabajo realizado. ¿Cómo afectaría este cambio a la formulación matemática del primer postulado de la Termodinámica?
15. Demuéstrese que el trabajo en una expansión/compresión adiabática para un gas perfecto vale $C_v \Delta T$, de acuerdo con el primer postulado de la Termodinámica.
16. Dadas una isoterma y una adiabática, dérvense las ecuaciones que permiten determinar el punto de corte de las mismas en un diagrama P - V .
17. Demuéstrese la equivalencia entre los postulados de Kelvin-Planck y Clausius para el Segundo Principio de la Termodinámica.
18. Demuéstrese el Teorema de Carnot: “Todas las máquinas reversibles que operan entre dos temperaturas dadas tienen el mismo rendimiento”.
19. Demuéstrese el corolario del Teorema de Carnot: “El rendimiento de una máquina térmica reversible debe ser únicamente función de las temperaturas entre las que opera”.
20. Demuéstrese que el rendimiento de una máquina térmica reversible es el máximo posible cuando se trabaja entre dos temperaturas (focos) dadas.
21. Analícese en detalle la formulación general del Teorema de Clausius.
22. Comparando las magnitudes relativas de los trabajos correspondientes a cada uno de los tramos de un ciclo de Carnot, demuéstrese, sin emplear el Segundo Principio, la mayor eficiencia de una máquina reversible sobre una irreversible.
23. Descríbase en detalle el procedimiento experimental necesario para llevar a cabo un ciclo de Carnot. ¿Cómo se aseguran las reversibilidades en cada uno de los tramos?
24. Para cada uno de los siguientes procesos, dedúzcase si las magnitudes q , w , ΔU , ΔH son positivas, cero o negativas: (a) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal. (b) Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0°C . (c) Expansión reversible adiabática de un gas ideal. (d) Expansión reversible isotérmica de un gas ideal. (e) Expansión adiabática de un gas ideal en el vacío (experimento de Joule). (f) Estrangulamiento adiabático Joule-Thomson de un gas ideal (g) Calentamiento reversible de un gas ideal a presión constante. (h) Enfriamiento reversible de un gas ideal a volumen constante.
25. Calcúlese q , w y ΔU cuando 1.00 mol de agua se calienta reversiblemente de 0 a 100°C a una presión constante de 1 atm. Las densidades del agua son 0.9998 g/cm^3 a 0°C y 0.9854 g/cm^3 a 100°C .

26. Establézcase si q , w y ΔU son magnitudes positivas, cero o negativas para cada uno de los siguientes procesos: (a) Combustión de benceno en un recipiente sellado con paredes rígidas adiabáticas. (b) Combustión de benceno en un recipiente sellado y sumergido en un baño de agua a 25 °C con paredes rígidas y térmicamente conductoras. (c) Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

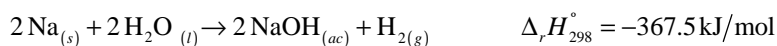
27. 0.1 moles de un gas ideal ($C_v = 1.5nR$) experimentan el siguiente proceso reversible cíclico: a) Compresión isocora de 1 L del gas desde 1 atm a 3 atm; b) Expansión isobárica desde el volumen inicial a 3 atm hasta un volumen final de 2 L; c) Expansión isocora desde este último volumen hasta una presión final de 1 atm; d) Compresión isobárica de los 2 L de gas a 1 atm hasta un volumen final de 1 L. Utilizando la ecuación $dU = C_v dT$, calcúlese ΔU para cada etapa del ciclo.

28. Un mol de monóxido de carbono, inicialmente a 10.0 atm y 10.0 L, se expande reversiblemente hasta la presión final de 1.00 atm. Suponiendo comportamiento ideal ($C_{p,m} = 7/2R$ y $C_{v,m} = 5/2R$), calcúlese el calor y el trabajo intercambiados y la variación de energía interna y de entalpía en el proceso cuando se realiza: a) por vía isocora, b) por vía isoterma.

29. 2.00 moles de oxígeno se comprimen adiabáticamente frente a una presión exterior constante de 10.0 atm, desde la temperatura inicial de 26.85 °C y la presión de 1.00 atm hasta un estado final de equilibrio. Suponiendo comportamiento ideal del gas, calcúlese la temperatura final y la variación de energía interna y de entalpía asociadas al proceso.

30. 3.00 moles de un gas, que puede considerarse ideal, se expanden isotérmicamente a 26.85 °C por vía reversible desde un volumen inicial de 10.0 L hasta un volumen final de 50.0 L. Calcúlese los valores del calor y del trabajo intercambiados y la variación de energía interna y de entalpía realizadas en el proceso. Compárense los resultados con los obtenidos si la expansión tiene lugar frente a una presión exterior constante de 1.00 atm.

31. Se añaden 10 g de sodio metálico a un recipiente con 300 mL de agua que se encuentra en el interior de un émbolo con paredes adiabáticas de 1 L de volumen con una pared móvil que ejerce sobre el aire del interior una presión constante de 1 atm. La reacción química que tiene lugar transcurre velozmente según la siguiente estequiometría:

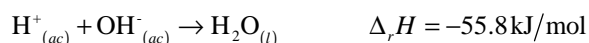


Si inicialmente el sistema se encontraba a 25 °C, calcule la temperatura final una vez alcanzado el equilibrio tras la reacción. Como las capacidades caloríficas a presión constante del nitrógeno, oxígeno e hidrógeno están próximas entre sí, considere para todas ellas. Además $C_{p,m,H_2O(l)}^\circ = 75.3 \text{ J/mol K}$.

32. Se calienta una habitación de dimensiones 5m x 6m x 3m mediante un calefactor de 1.5 kW de potencia. Sabiendo que $C_{p,m}(\text{aire}) = 21 \text{ J/mol K}$ y que el kilowatio por hora de electricidad cuesta aproximadamente 0.10 €, calcule cuánto tiempo y dinero costará aumentar la temperatura de la habitación de 20 a 25 °C.

33. El ser humano promedio produce aproximadamente 10 MJ de calor cada día a través de su actividad metabólica. Si un cuerpo humano fuera un sistema aislado de 65 kg de masa con la capacidad calorífica del agua, ¿qué elevación de temperatura debería experimentar el cuerpo? Sin embargo, el cuerpo humano es un sistema abierto y el principal mecanismo de pérdida de calor es a través de la evaporación de agua. ¿Qué masa de agua debería evaporarse cada día para mantener constante la temperatura? Datos $C_{p,m,H_2O(l)} = 75.3 \text{ J/mol K}$ $\Delta_{\text{vap}}H(H_2O) = 40.656 \text{ kJ/mol}$.

34. Se preparan 100 mL de disolución 0.2 M de un cierto ácido. A continuación se mezclan con 100 mL de disolución 1 M de NaOH, observándose un aumento de temperatura de 2.6 °C en la mezcla. Conociendo la entalpía de la reacción de neutralización:



y que $C_{p,m,H_2O(l)} = 75.3 \text{ J/mol K}$, determine si el ácido es mono, di o triprotico.

35. El calor de vaporización del agua a 100 °C es 40.66 kJ/mol. Calcúlese ΔS cuando 5.00 g de vapor de agua se condensan a 100 °C y 1 atm.

36. Calcúlese ΔS cuando 24 mg de $\text{N}_2(\text{g})$ a 89 torr y 22°C se expanden adiabáticamente en el vacío hasta una presión final de 34 torr. Asíumase un comportamiento de gas ideal.

37. $C_{p,m}$ para el agua en fase gas toma un valor inicial de 8 cal/mol·K a 373 K y 1 atm, y aumenta muy ligeramente con la temperatura. Calcúlese ΔS cuando 100 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se calientan reversiblemente de 400 a 500 K a 1 atm.

38. Se propone calentar una vivienda en Alaska utilizando una bomba de calor (funciona como un ciclo de Carnot invertido). La temperatura del interior debe mantenerse en 20 °C. Se ha estimado que las pérdidas de calor al exterior son de 25.0 kW, cuando la temperatura exterior es -10 °C. ¿Cuál es el consumo mínimo de electricidad para mantener la temperatura de la vivienda?

39. 200 g de mercurio a 100 °C se añaden a agua a 20 °C en el interior de un calorímetro. La masa de agua es 80 g y el equivalente en agua del calorímetro es 20 g. Calcúlese la variación de entropía: a) del mercurio, b) del calorímetro y del agua, c) del sistema total, mercurio, agua y calorímetro. Supóngase para simplificar que la transferencia de calor se hace, para cada parte del sistema, a una temperatura constante e igual a su temperatura media. Los calores específicos del agua y del mercurio son 4.184 y 0.140 J/g·K, respectivamente.

40. Una masa de 20 g de O_2 realiza un ciclo que consta de las siguientes transformaciones sucesivas reversibles: a) Partiendo de $P_1=0.8 \text{ atm}$ y $V_1=19 \text{ L}$ pasa isobáricamente a $V_2=15 \text{ L}$; b) Se expande adiabáticamente; c) El ciclo se completa mediante un proceso a volumen constante. Calcular q , w , ΔU , ΔH y ΔS para cada etapa del ciclo y para todo él. Datos $C_{v,m} = 5/2 R$ y $C_{p,m} = 7/2 R$.

41. Se calienta gradualmente un mol de hielo a -40 °C hasta transformarlo en vapor de agua a 140 °C. Represente gráficamente la variación de la entropía del sistema en función de la temperatura sabiendo que $C_{p,m,H_2O(s)}^\circ = 36.2 \text{ J/mol K}$, $\bar{C}_{p,m,H_2O(l)}^\circ = 75.3 \text{ J/mol K}$,

$\bar{C}_{p,m,H_2O(g)}^o = 33.6 \text{ J/mol K}$, $\Delta_{fusion} H_{H_2O,0^\circ C}^o = 6.026 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{ebullición} H_{H_2O,100^\circ C}^o = 40.8 \text{ kJ/mol}$. Considérese que las capacidades caloríficas no varían con la temperatura.

42. La proteína lisozima se desnaturaliza a una temperatura de transición de 75.5°C , siendo la variación de entalpía en dicho proceso de *unfolding* de 509 kJ/mol a la temperatura de transición. Calcúlese la variación de entropía asociada a la desnaturalización de la lisozima a 25.0°C sabiendo que la diferencia entre las capacidades caloríficas a presión constante de ambos estados es $6.28 \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}$ y que esta diferencia es independiente de la temperatura.

CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

(GRADO EN QUIMICA 2016-17)

TEMA 3

1. Obténganse las ecuaciones de Gibbs (dU , dH , dA y dG) para un sistema cerrado.
2. Analícense las ventajas e inconvenientes de emplear $dS \geq 0$ ó $dG_{TP} \leq 0$ como criterios de espontaneidad/equilibrio.
3. Aplíquese la condición de equilibrio $dG_{TP} = 0$ a un proceso reversible, isotérmico e isobárico, en el que interviene una sustancia pura.
4. Obténganse relaciones termodinámicas a partir de las ecuaciones de Gibbs.
5. Demuéstrese que si $z = z(x,y)$ y $dz = Mdx + Ndy$, entonces $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$. Aplíquese este resultado a las ecuaciones de Gibbs y derívense las denominadas relaciones de Maxwell.
6. Si α y κ son los coeficientes de dilatación térmica y compresibilidad isoterma, respectivamente, demuéstrese que $\frac{\alpha}{\kappa} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.
7. Demuéstrese que $\mu_{JT} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p}$.
8. Demuéstrese que $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$.
9. Demuéstrese que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ para un gas ideal.
10. Obténganse expresiones matemáticas generales para $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ y $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T$. Aplíquense las mismas al caso particular de un gas ideal.
11. ¿Qué representan las denominadas fórmulas de Bridgman? Consúltense los libros de texto disponibles sobre Termodinámica.
12. Obténganse expresiones matemáticas generales para $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$. Calcúlense las mismas: (a) Para el caso de un gas ideal. (b) Para el caso de un sistema que cumple: $U = 2P + 3T + 4V$ y cuya ecuación de estado es: $P + V = T$.
13. Compruébese la equivalencia de las formulaciones $U = U[P, T, V(P, T)]$ y $U = U(P, T)$.

14. Demuéstrese que si X es una propiedad intensiva, $X = X(P, T, x_1, x_2, \dots)$ donde x_i representan las fracciones molares de los distintos componentes.

15. Demuéstrese que para una sustancia pura $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = G_m$.

16. Para una sustancia pura, analícese la tendencia de los valores de μ y $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ cuando $P \rightarrow 0$.

17. Demuéstrese que $\Delta G_T^0 = -RT \cdot L \prod_i \left(\frac{p_i^{eq}}{p^0}\right)^{v_i}$.

18. Demuéstrese que $K_p^0 = K_c^0 (RTc^0 / p^0)^{\Delta n / 1mol}$, con $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y siendo $K_c^0 = \prod_i \left(\frac{c_i^{eq}}{c^0}\right)^{v_i}$.

19. Demuéstrese que $K_p^0 = K_x \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\Delta n / 1mol}$ siendo $K_x = \prod_i (x_i^{eq})^{v_i}$.

20. Demuéstrese que si $\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = M$ entonces $\left(\frac{\partial \Delta N}{\partial x}\right)_y = \Delta M$, siendo M , N , x , e y funciones de estado termodinámicas.

21. Desarrollense derivaciones alternativas de la ecuación de van't Hoff, partiendo de la definición $G = H - T \cdot S$.

22. Derívese la Regla de la Cadena del cálculo diferencial. Analícese las formulaciones para funciones de una o más variables.

23. Utilícese la Regla de la Cadena para demostrar la denominada ecuación de Gibbs-Helmholtz: $\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_p = H$.

24. Analícese las consecuencias del principio de Le Châtelier en las reacciones químicas, a partir de la expresión: $\sum_i v_i \mu_i = \Delta G_T^0 + RT \cdot L \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_i}$.

25. Derívese la Regla de las Fases de Gibbs.

26. Calcule el número de grados de libertad para los siguientes sistemas y haga una elección razonable de las variables intensivas independientes: a) sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa; b) disolución de metanol y etanol en equilibrio con una mezcla de vapor de metanol y etanol; c) mezcla gaseosa no reactiva de N_2 , H_2 y NH_3 ; d) agua líquida, benceno líquido (son esencialmente inmiscibles) y una mezcla de los vapores de ambos líquidos; e) Una disolución acuosa de sacarosa y vapor de agua; f) Sacarosa sólida, ribosa sólida, y una disolución acuosa de sacarosa y ribosa; g) mezcla gaseosa de N_2 , H_2 y NH_3 con un catalizador.

27. Calcule ΔG y ΔA cuando: a) 2.50 moles de un gas con $C_{v,m} = 1.5R$ varía de 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K; b) 0.200 moles de $H_{2(g)}$ se mezclan a T y P constantes con 0.300 moles de $N_{2(g)}$ a 27 °C. Suponer comportamiento ideal en todos los casos.

28. Calcúlense ΔG , ΔA y $\Delta S_{universo}$ para cada uno de los siguientes procesos e indique cualquier aproximación que se realice: (a) Vaporización reversible de 1.00 mol de H_2O a 1.00 atm y 100 °C ($\rho(H_2O, 100\text{ °C}, 1\text{ atm})=0.958\text{ g/cm}^3$); (b) Congelación reversible de 1.00 mol de H_2O a 1.00 atm y 0 °C ($\rho(\text{hielo}, 0\text{ °C}, 1\text{ atm})=0.917\text{ g/cm}^3$; $\rho(H_2O, 0\text{ °C}, 1\text{ atm})=1.000\text{ g/cm}^3$); (c) Expansión adiabática de 0.1 moles de un gas ideal en el vacío con una temperatura inicial de 300 K, si el volumen inicial es de 2 L y el volumen final de 6 L.

29. Dado que para el $CHCl_3$ a 25 °C y 1 atm, $\rho=1.49\text{ g/cm}^3$, $C_{p,m} = 116\text{ J/(mol K)}$, $\alpha=1.33\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ y $\kappa=9.8\cdot 10^{-5}\text{ atm}$, calcule $C_{v,m}$.

30. ¿Verdadero o falso? Justifíquese la respuesta.

a. La relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es válida para cualquier proceso.

b. La energía de Gibbs de 12 g de hielo a 0 °C y 1 atm es menor que la energía de Gibbs de 12 g de agua líquida a 0 °C y 1 atm.

c. En cualquier sistema en equilibrio térmico y mecánico y capaz de realizar sólo trabajo P - V , la función de estado G es mínima cuando se alcanza el equilibrio material.

d. $\Delta G < 0$ en toda expansión reversible isotérmica de un gas ideal.

e. $\Delta A = 0$ en toda expansión adiabática de un gas ideal en el vacío.

f. El potencial químico μ_i es una función de estado.

g. μ_i es una propiedad intensiva.

h. El potencial químico del benceno en una disolución de benceno y tolueno debe ser igual al potencial químico del tolueno en dicha solución.

i. El potencial químico de la sacarosa en una disolución saturada de sacarosa en agua 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía de Gibbs molar de la sacarosa sólida a 300 K y 1 bar.

j. Cuando un gas no ideal recorre un ciclo de Carnot, $\Delta S > 0$.

k. $\Delta S_{entorno} = 0$ para la fusión de hielo a 0 °C y 1 atm.

l. La entropía S de un sistema cerrado únicamente con trabajo P - V es siempre máxima en el equilibrio.

m. C_p proporciona la velocidad de variación de la entalpía y de la entropía con respecto a la temperatura a presión constante.

n. ΔS es positivo en todo proceso irreversible.

o. Un proceso reversible y adiabático es un proceso isoentrópico.

p. La entropía de una mezcla de N_2 y O_2 gaseosos (supuestos ideales) es igual a la suma de las entropías de los gases puros, cada uno a la misma temperatura y volumen que la mezcla.

q. Mientras que K_p^0 es adimensional, K_p siempre tiene unidades.

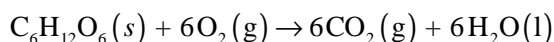
r. K_p^0 para una reacción concreta es función de la temperatura pero es independiente de la presión y de la composición inicial de la mezcla reactiva.

s. Si ΔH^0 es positivo, entonces K_p^0 debe aumentar cuando T aumenta.

t. Si aumenta la presión parcial P_i en una mezcla de gases ideales que se mantiene a T constante, entonces aumenta μ_i en la mezcla.

31. Al comprimir adiabáticamente de 1 a 100 bar un volumen de $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de un líquido para el que $\alpha=1.11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 298 K, su temperatura se incrementa en 15.2 K. Calcúlese el valor de C_p para este líquido, suponiendo que α , V_m y C_p del líquido son constantes en los intervalos de presión y temperatura considerados.

32. Cuando 1.000 mol de glucosa se oxida a dióxido de carbono y agua a 25 °C según la reacción:

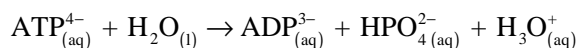


Mediciones calorimétricas dan $\Delta_r U = -2808 \text{ kJ}$ y $\Delta_r S = 182.4 \text{ J/K}$. Calcúlese cuánta de esta energía puede ser extraída como: a) calor a presión constante; b) trabajo.

33. Calcule ΔG para la compresión isotérmica de 30.0 g de agua desde 1.0 hasta 100.0 atm despreciando la variación de V con P ($\rho(H_2O, 1 \text{ atm}, 25^\circ\text{C}) = 0.997 \text{ g/cm}^3$).

34. La entalpia molar de vaporización del benceno es 30.72 kJ/mol a la temperatura de ebullición (80.09 °C). Suponiendo que los valores $\Delta_{vap} H_m$ y $\Delta_{vap} S_m$ a 80.09 °C se mantienen constantes, calcule $\Delta_{vap} G_m$ a 75.0 °C, 80.09 °C y 85.0 °C. Interprete físicamente los resultados obtenidos.

35. En las células, la energía liberada por la oxidación de los alimentos se almacena bajo la forma de adenosin-trifosfato (ATP), el cual se hidroliza mediante el siguiente proceso:



A $pH=7$ y 37 °C, la entalpia y la energía de Gibbs de hidrólisis es $\Delta_r H_m = -20 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta_r G_m = -31 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. a) Calcule e indique el signo de la entropía de hidrólisis del ATP a $pH=7$ y 37 °C. b) Si la formación de glutamina a partir de glutamato e iones amonio requiere 14.2 kJ/mol de energía, ¿cuántos moles de ATP deben hidrolizarse para formar un mol de glutamina?

36. Calcúlese la variación del potencial químico de un gas ideal con volumen molar $V_m=23 \text{ L/mol}$ cuando se comprime isotérmicamente de 1 a 10 bar.

37. Para cada una de las siguientes parejas de sustancias, diga cuál de ellas tiene mayor potencial químico o si éste es el mismo: a) $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ a 25 °C y 1 atm frente a $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ a 25 °C y 1 atm; b) $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a 0 °C y 1 atm frente a $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ a 0 °C y 1 atm; c) $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a -5 °C y 1 atm frente a $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ sobreenfriada a -5 °C y 1 atm; d) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}$ a 25 °C y 1 atm frente a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(aq)}$ en una disolución acuosa insaturada a 25 °C y 1 atm; e) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}$ a 25 °C y 1 atm frente a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(aq)}$ en una disolución acuosa saturada a 25 °C y 1 atm; f) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}$ a 25 °C y 1 atm frente a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(aq)}$ en una disolución supersaturada a 25 °C y 1 atm.

38. Una autoclave es una máquina que permite esterilizar material médico o de laboratorio mediante la utilización de agua a alta presión y temperatura. Su utilización responde a que ciertos microorganismos pueden resistir vivos a temperaturas superiores a 100 °C. Sabiendo que las autoclaves comerciales alcanzan 120 °C, calcule la presión a la que es necesario someter al agua para que no hierva hasta esa temperatura si $\Delta_{vap}H_{m,\text{H}_2\text{O}(l)} = 40.65 \text{ kJ/mol}$.

39. Calcule qué presión hay que aplicar al hielo para que su temperatura de fusión aumente 1 °C, si $\Delta_{fusion}H_{m,\text{H}_2\text{O}(l)} = 6.01 \text{ kJ/mol}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1.0 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 1.09 \text{ g/cm}^3$.

40. En 1977 un grupo de investigadores utilizaron submarinos especiales para estudiar el fondo marino en la dorsal oceánica del Pacífico Este, cerca de las islas Galápagos, encontrando chimeneas hidrotérmicas que emitían agua a temperaturas de hasta 400 °C y que se encontraban a 3000 m de profundidad. Sabiendo que $\Delta_{vap}H_{m,\text{H}_2\text{O}(l)} = 40.65 \text{ kJ/mol}$, determine si el agua en esas condiciones se emite como vapor o como agua líquida. ¿A qué profundidad el agua emitida estará en equilibrio entre las fases líquida y vapor?

41. ¿Quién tiene mayor presión de vapor a -20 °C, el hielo o el agua líquida subenfriada? Explíquelo.

42. La presión de vapor del agua líquida a 0.01 °C es 4.585 torr. Calcule la presión de vapor del hielo a 0.01 °C.

43. En el punto triple sólido-líquido-vapor de una sustancia pura, ¿qué curva tiene mayor pendiente, la sólido-vapor o la líquido-vapor? Justifique su respuesta.

44. En la reacción $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ suponga que inicialmente hay 0.80 moles de NH_3 , 0.70 moles de H_2 y 0.40 moles de N_2 . Después de un tiempo t , los moles de H_2 son 0.55. Determínese el valor del avance de reacción ξ y los moles de NH_3 y N_2 presentes.

45. Para la reacción en fase gaseosa $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, se estudió una mezcla en equilibrio a 1000 K y 1767 torr, observándose las siguientes fracciones molares: $x_{\text{SO}_2} = 0.310$, $x_{\text{O}_2} = 0.250$ y $x_{\text{SO}_3} = 0.440$. a) Calcule K_p^0 y ΔG^0 a 1000 K suponiendo que los gases tienen comportamiento ideal. b) Calcule K_p a 1000 K. c) Calcule K_c^0 a 1000 K.

46. 0.1500 moles de $\text{O}_{2(g)}$ se sitúan en un contenedor vacío y el equilibrio $\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{(g)}$ se alcanza a 3700 K y 895 torr, obteniéndose 0.1027 moles de $\text{O}_{(g)}$. Obténgase K_p^0 y ΔG^0 asumiendo comportamiento ideal.

47. A 2000 K y 1 bar, el vapor de agua está disociado en un 0.53%, mientras que a 2100 K y 1 bar ese porcentaje aumenta hasta el 0.88 %. Calcúlese $\Delta_r H^0$ para la disociación del agua a 1 bar, suponiendo que la entalpia de reacción permanece constante en el rango de temperaturas analizado.

48. Para la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$, se determinó a partir de medidas de la composición de equilibrio una constante $K_p^0 = 0.144$ a 25.0 °C, mientras que $K_p^0 = 0.321$ a 35.0 °C. Calcule $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ y $\Delta_r G^0$ a 25 °C para esta reacción. Indique cualquier suposición que necesite hacer.

49. La reacción entre gases ideales $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ a 600 K tiene $\Delta_r H^0 = 217.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r S^0 = 242.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ y $\Delta_r G^0 = 72.4 \text{ kJ/mol}$. Estime la temperatura a la cual $K_p^0 = 26$ para esta reacción. Indique las aproximaciones realizadas.

50. Para la reacción en fase gaseosa $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, un sistema cerrado contiene inicialmente 4.50 moles de N_2 , 4.20 moles de H_2 y 1.00 mol de NH_3 . Determine los valores máximo y mínimo en el equilibrio de cada una de las cantidades siguientes: ξ , n_{N_2} , n_{H_2} , n_{NH_3} .

51. Para la reacción entre gases ideales $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ donde $\Delta_r H^0 = 87.9 \text{ kJ/mol}$, establezca si el equilibrio se va a desplazar hacia la derecha, hacia la izquierda o no se desplazará ante cada uno de los siguientes cambios, realizados sobre un sistema en equilibrio a 25 °C: a) Se disminuye T a P constante; b) Se disminuye V a T constante; c) Se elimina parte del PCl_5 a T y V constantes; d) Se añade $\text{He}_{(g)}$ a T y V constantes. e) Se añade $\text{He}_{(g)}$ a T y P constantes.

52. Calcúlese, sin el empleo de tablas, ΔG_{298}^0 para el proceso de vaporización del agua, empleando diferentes datos: (a) $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75.291 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(v)}) = 33.577 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta_{\text{vap}} S^0 = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. (b) La presión de vapor del agua líquida a 298.15 K vale 3168 Pa. Analícese la forma más estable del agua a 298 K a partir de los cálculos anteriores.

CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

(GRADO EN QUIMICA 2016-17)

TEMA 4

1. Demuéstrese que $\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^0$.
2. Detállese el fundamento de la bomba calorimétrica adiabática a volumen (presión) constante.
3. Las entalpías normales convencionales de los elementos puros en su forma más estable a 298.15 K se escogen arbitrariamente como cero. Analícese la extensión de esta elección para el caso de las energías de Gibbs normales convencionales.
4. Cuando 0.972 g de ciclohexano se queman completamente en el interior de una bomba calorimétrica, el baño de agua experimenta un aumento de temperatura de 2.98 °C. Sabiendo que para el ciclohexano $\Delta_f U_m^0 = -3913$ kJ/mol, determínese $\Delta_f U_m^0$ para la combustión de 0.857 g de benceno si el aumento de temperatura del baño de agua es 2.36 °C. La masa de agua en el baño es $1.812 \cdot 10^3$ g y $C_{p,m}(H_2O_{(l)}) = 75.291$ J/K · mol.
5. La combustión de 2.016 g de glucosa sólida (C₆H₁₂O₆) a 25 °C en un calorímetro de bomba adiabática con una capacidad calorífica de 9.550 J · K⁻¹ produce un aumento de temperatura de 3.282 °C. Calcúlese $\Delta_{comb} U_{298}^0$ para la glucosa sólida.
6. La entalpía normal de combustión del aminoácido alanina (NH₂CH(CH₃)COOH_(s)) a CO_{2(g)}, H₂O_(l) y N_{2(g)} a 25 °C es -1623 kJ/mol. Halle $\Delta_f H_{298}^0$ y $\Delta_f U_{298}^0$ de la alanina sólida.
7. La entalpía normal de combustión a 25 °C de la acetona líquida para dar CO_{2(g)} y H₂O_(l) es -1790 kJ/mol. Halle $\Delta_f H_{298}^0$ y $\Delta_f U_{298}^0$ de la acetona líquida.
8. Calcúlese el calor, la entropía y la energía libre para la formación de H₂O_(g) a 350 K a partir de los datos tabulados y de las siguientes expresiones:

$$C_{p,m}^0(H_2O_{(g)}) = 30.206 + 9.936 \cdot 10^{-3} T + 11.14 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$C_{p,m}^0(H_2_{(g)}) = 29.0651 - 0.8364 \cdot 10^{-3} T + 20.112 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$C_{p,m}^0(O_2_{(g)}) = 12.7512 + 6.8056 \cdot 10^{-3} T - 21.2765 \cdot 10^{-7} T^2$$

9. A 298.15 K la entalpia normal de formación del nitrato de magnesio es -188.77 cal/mol mientras que su entalpia de disolución es -21.530 cal/mol. Sabiendo que la entalpia normal de formación del ion nitrato es -49.320 cal/mol, calcúlese la entalpia normal de formación del ion magnesio.

10. El metabolismo humano es capaz de obtener energía mediante la combustión de grasas, hidratos de carbono y proteínas. En la tabla adjunta se incluyen datos referentes a moléculas representativas de cada uno de estos alimentos. Sabiendo, además, que una persona media consume aproximadamente 1750 calorías alimentarias al día y que una caloría alimentaria equivale a una kilocaloría termodinámica, calcule qué masa de cada alimento cubre las necesidades energéticas diarias de una persona. Realice idéntico cálculo para el alcohol etílico, la sustancia presente en las bebidas alcohólicas. Suponga en todos los casos que los productos de la combustión son $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ y $\text{N}_{2(g)}$.

Grupo de alimentos	Molécula	Fórmula	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	M (g/mol)
Grasas	Ac. Esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (s)	-947.7	284.47
Hidratos de carbono	Sacarosa	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s)	-2226.1	342.30
Proteínas	Glicilglicina	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ (s)	-747.7	132.12
Bebidas alcohólicas	Alcohol etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (l)	-277.6	46.08

11. Calcúlese ΔG_{298}^0 para el agua líquida a partir de los datos tabulados para $\Delta_f H_{298}^0$ y $S_{m,298}^0$.

12. Calcule cuántos gramos de α -D-glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) consume una persona cuya temperatura corporal es 37°C en una hora para: a) Mantener el funcionamiento del cerebro, sabiendo que éste consume aproximadamente 25 J/s; b) Respirar, sabiendo que la capacidad pulmonar media es 0.5 L y que respiramos a un ritmo de 12 veces por minuto.

13. La temperatura de llama adiabática es la temperatura que se alcanza en una llama si no se calentaran los alrededores durante la combustión, empleándose el cambio de energía interna de la reacción enteramente en elevar la temperatura de los productos de reacción y en realizar trabajo de expansión. En un experimento se emplea un calorímetro adiabático a presión constante, que se llena con 3.76 moles de $\text{N}_{2(g)}$ por cada mol de $\text{O}_{2(g)}$ (simulando de esta manera la composición del aire). Estímese la temperatura de llama adiabática de la combustión del metano en el aire inicialmente a 25°C , suponiendo que oxígeno y metano están presentes en cantidades estequiométricas. Supóngase que puede emplearse un valor para C_P a 1000 K promedio para los productos, siendo para dicha temperatura $C_{P,m}[\text{N}_{2(g)}]$, $C_{P,m}[\text{H}_2\text{O}_{(g)}]$ y $C_{P,m}[\text{CO}_{2(g)}]$ 32.7, 41.2, y 54.3 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente.

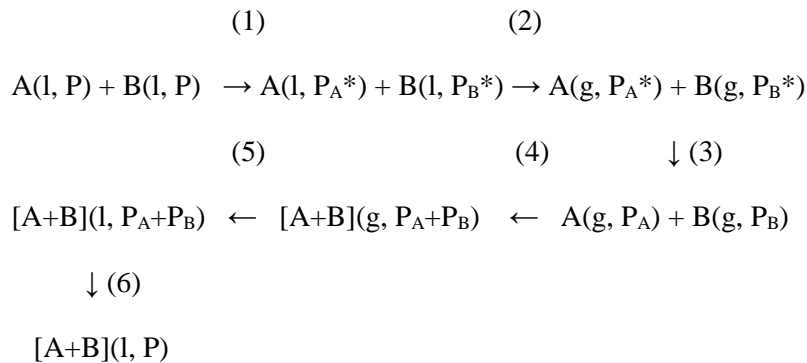
CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

(GRADO EN QUIMICA 2016-17)

TEMA 5

1. El proceso de formación de una disolución puede llevarse a cabo a través de la siguiente ruta virtual (A = disolvente; B = soluto):



Demuéstrese que $\Delta_{dis} G = n_A RT \cdot L \frac{P_A}{P_A^*} + n_B RT \cdot L \frac{P_B}{P_B^*}$ suponiendo: (a) Comportamiento ideal para los vapores en equilibrio con la disolución y (b) Despreciando las contribuciones debidas a la variación con la presión para líquidos.

2. Demuéstrese que el valor de una función termodinámica $X = G, S, H, C_p, U$ para una mezcla de gases ideales viene dado por: $X = \sum_i X_i^*$. Es decir, la suma de las funciones termodinámicas correspondientes a los gases puros, calculadas de forma que cada gas puro en la mezcla ocupe un volumen igual al volumen de la mezcla, a una presión igual a su presión parcial en la mezcla, y a la temperatura de la mezcla.

3. Demuéstrese que si Y es una función termodinámica extensiva: $Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$.

4. Demuéstrese que si $(\partial X / \partial Z)_{Z', n_1, \dots, n_j} = Y$, entonces ha de ser $(\partial X_{m,i}^* / \partial Z)_{Z'} = Y_{m,i}^*$, siendo X una función de estado y $Z, Z' = P, T$ (si $Z = P, Z' = T$; si $Z = T, Z' = P$).

5. Demuéstrese que si X es una función termodinámica extensiva: $\sum_i n_i \cdot d\bar{X}_i = 0$ (ecuación de Gibbs-Duhem). Aplíquese dicha ecuación a los casos $X = G, V$ y analícnese los resultados en el caso de una mezcla binaria.

6. Demuéstrese que las expresiones para las propiedades de mezcla de una disolución ideal son consistentes con las correspondientes expresiones para las propiedades molares parciales. ¿Por qué son importantes estos dos tipos de propiedades?

7. Se prepara una disolución mezclando 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno a 298 K y 1 bar. Calcúlese la variación de la energía libre de Gibbs, de la entalpía y de la entropía asociadas al proceso de mezcla. ¿Se trata de un proceso espontáneo? (Sol: -13.8 kJ, 0 kJ y 46.0 J/K, respectivamente)

8. A 25 °C, la densidad de una solución de etanol/agua al 50 por ciento en masa es 0.914 g/cm³. Si el volumen molar parcial de agua en la solución es 17.4 cm³/mol, ¿cuál es el volumen molar parcial de etanol? (Sol: 56.2 cm³/mol)

9. Sea V el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25 °C y 1 atm que contiene 1000 g de agua y n_B moles de NaCl. Se puede demostrar que la siguiente fórmula empírica $V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2$ reproduce correctamente los datos experimentales cuando $n_A M_A = 1 \text{ kg}$ ($a = 1002.96 \text{ cm}^3$, $b = 16.6253 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $c = 1.7738 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-3/2}$ y $k = 0.1194 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2}$). a) Demuéstrese que el volumen molar parcial del NaCl viene dado por $\bar{V}_B = b + 3/2 cn_B^{1/2} + 2kn_B$ cuándo $n_A M_A = 1 \text{ kg}$. b) Calcúlese \bar{V}_{NaCl} para una disolución con molalidad $m_{NaCl} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$. c) Demuéstrese que el volumen molar parcial del agua en la disolución viene dado por $\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - cn_B^{3/2} - kn_B^2)$ cuándo $n_A M_A = 1 \text{ kg}$. d) Calcúlese \bar{V}_{H_2O} para una disolución con $m_B = 1 \text{ mol kg}^{-1}$. (Sol: b) 19.525 cm³/mol; d) 18.050 cm³/mol)

10. En la siguiente tabla se muestran algunos de los valores experimentales de densidad de mezclas de metanol y agua a 25 °C que fueron publicados por R.P.W. Scott (The Analyst 2000, 125, 1543). Calcule a partir de ellos el volumen de mezcla molar.

x_{V,CH_3OH}	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
ρ (g/cm ³)	0.9971	0.9698	0.9409	0.9025	0.8520	0.7864

(Sol: -0.803 cm³/mol)

11. A 25 °C la solubilidad del cloro en agua, a una presión parcial de 1 atm, es 0.0618 mol/kg. Calcúlese la energía libre de Gibbs estándar de formación de una disolución acuosa de cloro. Calcúlese asimismo la energía libre de Gibbs de formación de una disolución 0.01 molal de cloro. Supóngase comportamiento ideal de la disolución. ¿Se trata de un proceso espontáneo? (Sol: 6933.9 J/mol; -4515.0 J/mol)

12. El benceno (C₆H₆) y el tolueno (C₆H₅CH₃) forman disoluciones casi ideales. A 20 °C, la presión de vapor del benceno es 74.7 torr y la del tolueno 22.3 torr. a) Calcule las presiones del vapor en equilibrio a 20 °C con una disolución de 100.0 g de benceno y 100.0 g de tolueno. b) Calcule las fracciones molares en la fase vapor que se encuentran en equilibrio con la disolución del apartado a). (Sol: a) 40.4 torr para benceno y 10.2 torr para tolueno; b) 0.798 para benceno)

13. Una disolución de hexano y heptano a 30 °C, cuya fracción molar en hexano es 0.305, tiene una presión de vapor de 95.0 torr y una fracción molar de hexano en la fase vapor de 0.555. Calcule las presiones de vapor del hexano y heptano puros a 30 °C. Especifique las aproximaciones realizadas. (Sol: 173 torr para hexano y 60.8 torr para heptano)

14. A 20°C, 0.164 mg de H₂ se disuelven en 100.0 g de agua cuando la presión de H₂ sobre el agua es 1.000 atm. a) Calcule la constante de la ley de Henry para el H₂ (K_i) en agua a 20 °C. b) Calcule la masa de H₂ que se disolverá en 100.0 g de agua a 20 °C cuando la presión de H₂ sea 10.00 atm. Desprecie la variación de K_i con la presión. (Sol: a) 6.80·10⁴ atm; b) 1.64 mg)

15. El vapor en equilibrio con una disolución de etanol y cloroformo a 45 °C en la que $x_{clor}^l = 0.9900$ tiene una presión de 438.59 torr y una fracción molar de $x_{clor}^v = 0.9794$. Se puede suponer que la disolución es esencialmente diluida ideal. a) Calcule las presiones parciales en la fase vapor. b) Calcule la presión de vapor del cloroformo puro a 45 °C. c) Calcule la constante de la ley de Henry para el etanol en cloroformo a 45 °C. (Sol: a) 429.6 torr para cloroformo y 9.035 torr para etanol; b) 433.9 torr; c) 903.5 torr)

16. Conforme descienden en el mar, los submarinistas necesitan respirar aire comprimido a una presión lo suficientemente elevada como para contrarrestar la presión hidrostática. Sin embargo, este procedimiento tiene serias limitaciones pues al respirar aire a elevada presión aumenta la solubilidad del gas nitrógeno en la sangre (el nitrógeno supone aproximadamente el 80% del aire). Cuando los submarinistas retornan a la superficie, este gas disuelto en exceso forma burbujas en la sangre que producen la temida narcosis. Estime qué volumen de nitrógeno se liberaría en condiciones estándar si un submarinista desciende hasta 25, 50, 100 o 200 m. Suponga que el volumen de sangre del submarinista es 5 L, utilice como densidades del agua del mar y de la sangre 1 g/cm³ y sepa que la constante de Henry para el gas nitrógeno en agua es $K_H^{N_2} = 9.04 \cdot 10^4$ bar a 25 °C. (Sol: 0.0865, 0.234, 0.529, y 1.12 L respectivamente)

17. En la siguiente tabla se incluyen valores de presión osmótica para disoluciones acuosas de la proteína excelsina con distinta concentración a 0 °C:

g soluto/100 cm ³ disolvente	1.02	1.16	1.42	2.73	3.15	3.87
Π (cm de H ₂ O)	6.99	7.71	9.55	18.90	22.01	27.40

Comprueba que se cumple la ley de van't Hoff y haz una estimación del peso molecular de la proteína. Suponga que la densidad del agua y de las disoluciones es 1 g/cm³. (Sol: 32.4·10³ g/mol)

18. El etilenglicol (CH₂OH-CH₂OH) es un anticongelante habitualmente utilizado en los vehículos. Calcule los volúmenes de agua y de etilenglicol que es necesario añadir a un radiador de 6.5 L de capacidad para que la disolución resultante no congele hasta -20 °C. Suponer que la mezcla es ideal.

	ρ (g/cm ³)	P _m (g/mol)	Δ _{fus} H (J/mol)	T _{fus} (K)
H ₂ O (l)	0.997	18.015	6010	273.15
(CH ₂ OH) ₂	1.11	62.068		

(Sol: 4.06 L de agua y 2.44 L de etilenglicol)

CUESTIONES, EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE

QUIMICA-FISICA I

(GRADO EN QUIMICA 2016-17)

TEMA 6

1. Demuéstrese que la expresión $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ implica el cumplimiento de la ley de Henry ($P_i = x_i K_i$).
Determinése el valor de μ_i^0 .
2. Aplíquese la ecuación de Gibbs-Duhem para derivar una expresión que permita calcular el coeficiente de actividad para un soluto en términos del coeficiente de actividad del disolvente. ¿Para qué tipo de solutos resulta especialmente útil la ecuación obtenida?
3. Demuéstrese que el estado estándar asociado al potencial químico $\mu_{i,i}^+$ en $\mu_i = \mu_{i,i}^+ + RT \ln(\gamma_{i,i}^+ m_i / m^0)$ cumple la ley de Henry.
4. Demuéstrese que el estado estándar asociado al potencial químico $\mu_{i,i}^x$ en $\mu_i = \mu_{i,i}^x + RT \ln(\gamma_{i,i}^x c_i / c^0)$ cumple la ley de Henry.
5. Demuéstrese que si definimos $\mu_{i,n} = (\partial G / \partial n_i)_{P,T,n_j}$ y $\mu_{i,m} = (\partial G / \partial m_i)_{P,T,m_j}$ se cumple $\sum \mu_{i,n} dn_i = \sum \mu_{i,m} dm_i$.
6. Demuéstrese que el estado estándar asociado al potencial químico μ_i^+ en $\mu_i = \mu_i^+ + \nu RT \ln(\gamma_{\pm}^{\nu} m_i / m^0)$ cumple la ley de Henry.
7. Demuéstrese que si se cumple el convenio de molalidad estequiométrica, se cumple también que $a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$ siendo a la actividad del electrolito “como un todo”.
8. Demuéstrese que si para un equilibrio $MA_{(aq)} \rightleftharpoons \nu_+ M_{(aq)}^{Z_+} + \nu_- A_{(aq)}^{Z_-}$ se cumple $\mu^+(MA_{(aq)}) = \nu_+ \mu^+(M_{(aq)}^{Z_+}) + \nu_- \mu^+(A_{(aq)}^{Z_-})$, también se cumplirá $a(MA_{(aq)}) = a(M_{(aq)}^{Z_+})^{\nu_+} a(A_{(aq)}^{Z_-})^{\nu_-}$.
9. Demuéstrese que la ley de Henry para el caso del electrolito $HCl_{(aq)}$ adopta la forma $P_{HCl} = K'_{HCl} m^2$ en lugar de la forma estándar de dicha ley para solutos no-electrolitos $P_{HCl} = K_{HCl} x_{HCl}$. ¿Qué relación existe entre K'_{HCl} y K_{HCl} ?
10. Muéstrese en el caso del electrolito $HCl_{(aq)}$, cómo el convenio $\Delta_f G^0(H^+, aq) = 0$ permite asignar un valor definido a $\Delta_f G^0(Cl^-, aq)$ y a $\mu^0(Cl^-, aq) = 0$.
11. a) Calcule ΔG cuando se comprimen isotérmicamente 1.000 moles de un gas ideal a 0 °C desde 1.000 a 1000 atm. b) Para N_2 a 0 °C, $\phi=1.84$ a 1000 atm y $\phi=0.9996$ a 1 atm. Calcule ΔG cuando 1.000 mol de N_2 se comprime isotérmicamente de 1.000 a 1000 atm.

12. Para disoluciones de acetona (ac) y cloroformo (cl) a 35.2 °C, las presiones de vapor P y las fracciones molares de acetona en fase vapor x_{ac}^v se recogen en la tabla siguiente como funciones de la fracción molar de la acetona en la fase líquida x_{ac}^l :

x_{ac}^l	0.0000	0.0821	0.2003	0.3365	0.4188	0.5061	0.6034	0.7090	0.8147	0.9397	1.0000
x_{ac}^v	0.0000	0.0500	0.1434	0.3171	0.4368	0.5625	0.6868	0.8062	0.8961	0.9715	1.0000
P/torr	293	279	262	249	248	255	267	286	307	332	344

a) Calcule los coeficientes de actividad según el Convenio I en estas disoluciones. b) Calcule $\Delta_{mez} G$ cuando se mezclan 0.4188 moles de acetona y 0.5812 moles de cloroformo a 35.2 °C y 1 bar.

13. Calcule los coeficientes de actividad de las disoluciones acetona-cloroformo a 35.2 °C empleando el Convenio II. Tome la acetona como disolvente y emplee los datos recogidos en la tabla del problema anterior. La constante de la ley de Henry para el cloroformo en las disoluciones con acetona vale 145 torr.

14. A 35 °C, la presión de vapor del cloroformo es 295.1 torr y la del etanol es 102.8 torr. Una disolución de cloroformo y etanol a 35 °C con $x_{et}^l = 0.200$ tiene una presión de vapor de 304.2 torr y una composición de vapor de $x_{et}^v = 0.138$. a) Calcule γ_i y a_i del cloroformo y del etanol en esta disolución. b) Calcule $\mu_i - \mu_i^*$ para cada componente de esta disolución. c) Calcule ΔG de la mezcla de 0.200 moles de etanol líquido con 0.800 moles de cloroformo líquido a 35 °C. d) Calcule $\Delta_{mez} G$ para la correspondiente disolución ideal.

15. Para cada uno de los siguientes electrólitos, obtenga los valores de ν_+ , ν_- , Z_+ , Z_- : a) KCl; b) MgCl₂; c) MgSO₄; d) Ca₃(PO₄)₂. ¿Cuál de los electrólitos anteriores es un electrólito 1:1?

16. La molalidad de una disolución saturada de sacarosa en agua a 25 °C y 1 bar es 6.05 mol/kg. Medidas de la presión de vapor y la ecuación de Gibbs-Duhem dan $\gamma_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 2.87$ en la disolución saturada. Para la sacarosa pura a 25 °C, $\Delta_f G^0 = -1544$ kJ/mol, $\Delta_f H^0 = -2221$ kJ/mol y $S_m^0 = 360$ J/mol·K. A 25 °C y 1 bar, el calor diferencial de la disolución de sacarosa en agua es 5.9 kJ/mol a dilución infinita. Calcule $\Delta_f G_{298}^0$, $\Delta_f H_{298}^0$ y $S_{m,298}^0$ de C₁₂H₂₂O₁₁ (aq).

17. La solubilidad del O_{2(g)} en agua a 25 °C y 1 bar de presión de O₂ sobre la disolución es 1.26 mmol por kilogramo de agua. Calcule $\Delta_f G_{298}^0$ para el O₂ en agua. Para el soluto emplee el estado normal en la escala de molalidades.

18. Utilice los datos termoquímicos para obtener ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 y ΔS_{298}^0 para: a) $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$; b) $\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$.

19. Deduzca las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un soluto en una disolución no electrolítica:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_{m,i}^0 - R \ln \left(\frac{\gamma_{m,i} m_i}{m^0} \right) - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{m,i}}{\partial T} \right)_{P,n_j} \quad \bar{V}_i = \bar{V}_{m,i}^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{m,i}}{\partial P} \right)_{T,n_j} \quad \bar{H}_i = \bar{H}_{m,i}^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{m,i}}{\partial T} \right)_{P,n_j}$$

PROBLEMAS TIPO PARA TG

1. Se prepara una disolución mezclando 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno a 298 K y 1 bar. Calcúlese la variación de la energía libre de Gibbs, de la entalpía y de la entropía asociadas al proceso de mezcla. ¿Se trata de un proceso espontáneo?

2. A 25 °C, la densidad de una solución de etanol/agua al 50 por ciento en masa es 0.914 g/cm³. Si el volumen molar parcial de agua en la solución es 17.4 cm³/mol, ¿cuál es el volumen molar parcial de etanol?

3. Sea V el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25 °C y 1 atm que contiene 1000 g de agua y n_B moles de NaCl. Se puede demostrar que la siguiente fórmula empírica $V = a + b \cdot n_b + c \cdot n_b^{3/2} + k \cdot n_b^2$ reproduce correctamente los datos experimentales cuando $n_A M_A = 1 \text{ kg}$ ($a=1002.96 \text{ cm}^3$, $b=16.6253 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, $c=1.7738 \text{ cm}^3\text{mol}^{-3/2}$ y $k= 0.1194 \text{ cm}^3\text{mol}^{-2}$). a) Demuéstrese que el volumen molar parcial del NaCl viene dado por $\bar{V}_B = b + \frac{3}{2}c \cdot n_b^{1/2} + 2k \cdot n_b$ cuando $n_A M_A = 1 \text{ kg}$. b) Calcúlese \bar{V}_{NaCl} para una disolución con molalidad $m_{NaCl} = 1 \text{ mol/kg}$. c) Demuéstrese que el volumen molar parcial del agua en la disolución viene dado por $\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - c \cdot n_b^{3/2} - k \cdot n_b^2)$ cuando $n_A M_A = 1 \text{ kg}$. d) Calcúlese \bar{V}_{H_2O} para una disolución con $m_B = 1 \text{ mol/kg}$.

4. En la siguiente tabla se muestran algunos de los valores experimentales de densidad de mezclas de metanol y agua a 25 °C que fueron publicados por R.P.W. Scott (The Analyst 2000, 125, 1543). Calcule a partir de ellos el volumen de mezcla molar.

x_{V,CH_3OH}	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	0.9971	0.9698	0.9409	0.9025	0.8520	0.7864

5. A 25 °C la solubilidad del cloro en agua, a una presión parcial de 1 atm, es 0.0618 mol/kg. Calcúlese la energía libre de Gibbs estándar de formación de una disolución acuosa de cloro. Calcúlese asimismo la energía libre de Gibbs de formación de una disolución 0.01 molal de cloro. Supóngase comportamiento ideal de la disolución. ¿Se trata de un proceso espontáneo?

6. El benceno (C₆H₆) y el tolueno (C₆H₅CH₃) forman disoluciones casi ideales. A 20 °C, la presión de vapor del benceno es 74.7 torr y la del tolueno 22.3 torr. a) Calcule las presiones del vapor en equilibrio a 20 °C con una disolución de 100.0 g de benceno y 100.0 g de tolueno. b) Calcule las fracciones molares en la fase vapor que se encuentran en equilibrio con la disolución del apartado a).

7. Una disolución de hexano y heptano a 30 °C, cuya fracción molar en hexano es 0.305, tiene una presión de vapor de 95.0 torr y una fracción molar de hexano en la fase vapor de 0.555. Calcule las presiones de vapor del hexano y heptano puros a 30 °C. Especifique las aproximaciones realizadas.

8. A 20°C, 0.164 mg de H₂ se disuelven en 100.0 g de agua cuando la presión de H₂ sobre el agua es 1.000 atm. a) Calcule la constante de la ley de Henry para el H₂ (K_i) en agua a 20 °C. b) Calcule la masa de H₂ que se disolverá en 100.0 g de agua a 20 °C cuando la presión de H₂ sea 10.00 atm. Desprecie la variación de K_i con la presión.

9. El vapor en equilibrio con una disolución de etanol y cloroformo a 45 °C en la que $x_{clor}^l = 0.9900$ tiene una presión de 438.59 torr y una fracción molar de $x_{clor}^v = 0.9794$. Se puede suponer que la disolución es esencialmente diluida ideal. a) Calcule las presiones parciales en la fase vapor. b) Calcule la presión de vapor del cloroformo puro a 45 °C. c) Calcule la constante de la ley de Henry para el etanol en cloroformo a 45 °C.

10. Conforme descienden en el mar, los submarinistas necesitan respirar aire comprimido a una presión lo suficientemente elevada como para contrarrestar la presión hidrostática. Sin embargo, este procedimiento tiene serias limitaciones pues al respirar aire a elevada presión aumenta la solubilidad del gas nitrógeno en la sangre (el nitrógeno supone aproximadamente el 80% del aire). Cuando los submarinistas retornan a la superficie, este gas disuelto en exceso forma burbujas en la sangre que producen la temida narcosis. Estime qué volumen de nitrógeno se liberaría en condiciones estándar si un submarinista desciende hasta 25, 50, 100 o 200 m. Suponga que el volumen de sangre del submarinista es 5 L, utilice como densidades del agua del mar y de la sangre 1 g/cm³ y sepa que la constante de Henry para el gas nitrógeno en agua es $K_H^{N_2} = 9.04 \cdot 10^4$ bar a 25 °C.

11. En la siguiente tabla se incluyen valores de presión osmótica para disoluciones acuosas de la proteína excelsina con distinta concentración a 0 °C:

g soluto/100 cm ³ disolvente	1.02	1.16	1.42	2.73	3.15	3.87
Π (cm de H ₂ O)	6.99	7.71	9.55	18.90	22.01	27.40

Comprueba que se cumple la ley de van't Hoff y haz una estimación del peso molecular de la proteína. Suponga que la densidad del agua y de las disoluciones es 1 g/cm³.

12. El etilenglicol (CH₂OH-CH₂OH) es un anticongelante habitualmente utilizado en los vehículos. Calcule los volúmenes de agua y de etilenglicol que es necesario añadir a un radiador de 6.5 L de capacidad para que la disolución resultante no congele hasta -20 °C. Suponer que la mezcla es ideal.

	ρ (g/cm ³)	P _m (g/mol)	Δ _{fus} H (J/mol)	T _{fus} (K)
H ₂ O (l)	0.997	18.015	6010	273.15
(CH ₂ OH) ₂	1.11	62.068		