

Control n°2 Físicoquímica

Profesor: Ricardo Letelier
Auxiliar: Maximiliano Ferrer

P1

Los siguientes datos fueron obtenidos para la dimerización en el equilibrio entre $\text{NO}_2(\text{g})$ y $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

T (K)	P_{NO_2} (Torr)	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (Torr)
298	46	23
305	68	30

Calcule la entalpía estándar y la energía libre estándar para esta reacción a 298 °K

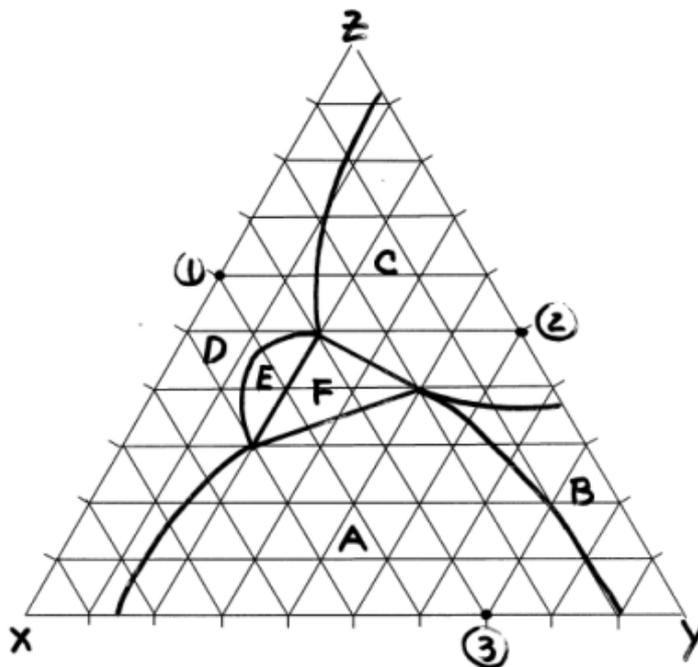
P2

Considere el diagrama ternario que se muestra a continuación. Aquí, **X**, **Y** y **Z** son tres sustancias líquidas parcialmente miscibles.

- Indique las fases presentes en las mezclas de composiciones **1**, **2** y **3** sobre los costados del diagrama ternario (1,5 puntos).
- Indique todas las fases presentes en las regiones marcadas como **A**, **B**, **C**, **D**, **E** y **F** (1,5 puntos).
- Se mezclan tres soluciones de composiciones globales **1**, **2** y **3** (ver diagrama), en la siguiente proporción:

$$\frac{14}{23}(1) + \frac{20}{23}(2) + \frac{12}{23}(3)$$

Determine la composición y las fases presentes en la mezcla resultante (3 puntos).



P3

a) La presión de vapor de hielo a 0°C es 0.006025 atm. Dada el valor de la entalpía de sublimación del hielo a esta temperatura es 50.92 kJ/mol, calcular la presión de vapor de hielo a -12°C **(2 puntos)**.

Datos: $R = 8.3144(J / ^\circ K mol)$

b) Cierta sustancia existe en dos formas sólidas Q y R, así como en las fases líquidas y vapor. Se han observados los puntos triples siguientes:

T [K]	P [atm]	Fases
10	1	Q, R, vapor
80	10	R, líquido, vapor
50	1000	Q, R, líquido

Todos los equilibrios son estables. Represente esquemáticamente el diagrama de fases presión-temperatura correspondiente a esta sustancia. Indique la fase o las fases presentes en cada región. ¿Cuál será la fase estable a 10 K y 1000 [atm]? **(2 puntos)**.

c) Una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno está en equilibrio con su vapor a la temperatura de 30°C. Si las presiones de vapor de benceno y tolueno, medidas en torr, son respectivamente:

$$\log_{10} P_B^0 = 6.906 - \frac{1211}{t + 220.8} \quad \log_{10} P_T^0 = 6.9533 - \frac{1343.9}{t + 219.38}$$

donde t = temperatura en °C

Determinar la presión total del sistema así como la composición del vapor **(2 puntos)**.

P4

En un recipiente de 10 litros se colocan 15 gr de PCl_5 (PM: 208.5 g/mol), a 20.5°C, alcanzándose el equilibrio, según la siguiente reacción:



En ese momento, la presión total observada es de 0.25 [atm] y se midió una cantidad de 0.04 moles de PCl_5 , en el equilibrio.

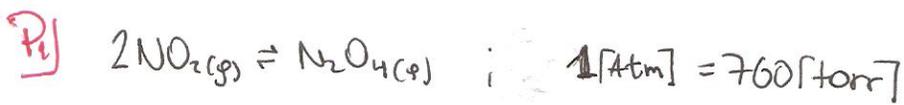
Suponiendo que el Cl_2 se comporta como gas ideal, el PCl_5 como un gas real cuya fugacidad en el equilibrio es de 0.104 atm y el PCl_3 es un gas real que cumple con la ecuación de Clausius, con $b=0.6$ Lt/mol. Calcule:

- Las fracciones molares de cada componente del sistema en equilibrio **(2 puntos)**.
- La constante de equilibrio **(2 puntos)**.
- La energía de Gibbs en el equilibrio **(1 punto)**.
- La entropía en el equilibrio si la entalpía es de 6756 cal/mol **(1 punto)**.

Datos: $R = 0.082 [Lt \cdot atm / mol \cdot ^\circ K] = 1.987 [cal / mol \cdot ^\circ K]$.

Paula Control #2

*consultas a maxxustaine@gmail.com



$$K_{p_{298}} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{23[\text{torr}] \cdot \frac{1[\text{Atm}]}{760[\text{torr}]}}{\left(46[\text{torr}] \cdot \frac{1[\text{Atm}]}{760[\text{torr}]}\right)^2} = 8,26 \left[\frac{1}{\text{Atm}}\right]$$

$$K_{p_{305}} = \frac{30/760}{(68/760)^2} = 4,93 [1/\text{Atm}]$$

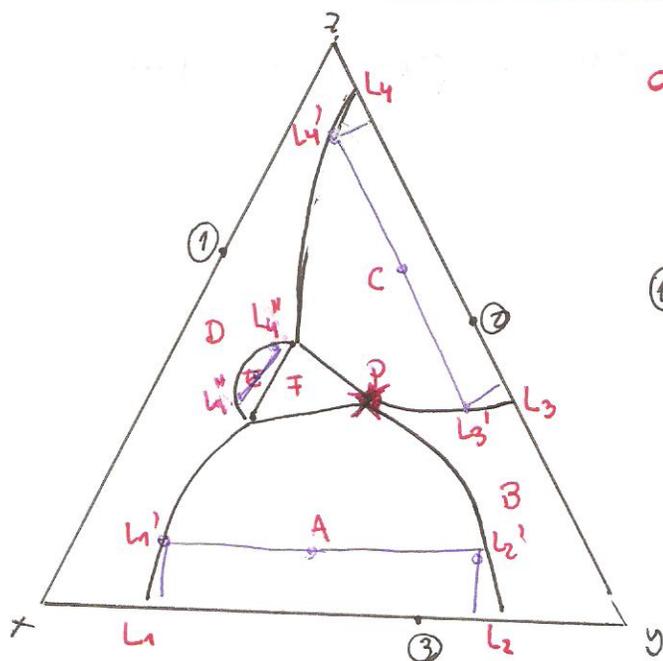
$$\text{a } t^\circ = 298[\text{K}] \Rightarrow \Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_{298} = -0,082 \left[\frac{\text{kt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right] \cdot 298 \cdot \ln(8,26)$$

$$\therefore \Delta G_{298}^\circ = 51,59 \left[\frac{\text{kt} \cdot \text{atm}}{\text{mol}}\right]$$

$$\text{Van't Hoff} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_{p_{298}}}{K_{p_{305}}}\right) = +\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298}\right) \Rightarrow 0,516 = \frac{\Delta H (-7,7 \times 10^{-5}) [K]}{0,082 \left[\frac{\text{kt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right]}$$

$$\therefore \Delta H_{298}^\circ = -549,4 \left[\frac{\text{kt} \cdot \text{atm}}{\text{mol}}\right]$$

P2



a) En un diagrama ternario, las fases están representadas por las curvas, que debemos nombrar

①: solución homogénea de x y z (no es necesario calcularla)

②: sol. parcialmente miscible de 2 líquidos de composición L3 y L4

③: idem que ② de compos. L1 y L2

b)

A) \Rightarrow 2 fases l  q. de compos. L_1' y L_2'

B) 1 fase líquida

C) 2 fases líquidas de compos. L_3' y L_4'

D) 1 fase líquida

E) 2 fases líquidas de compos. L_1'' y L_4''

F) 3 fases líquidas de composición igual a los v  rtices del triángulo

c) Calculamos las compos. de 1, 2 y 3:

$$\textcircled{1} \Rightarrow 0,6z + 0,4x$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow 0,5y + 0,5z$$

$$\textcircled{3} \Rightarrow 0,7y + 0,3x$$

la composición del pto. será:

$$\frac{14}{23} \textcircled{1} + \frac{20}{23} \textcircled{2} + \frac{12}{23} \textcircled{3}$$

$$\Rightarrow \frac{14}{23} (0,6z + 0,4x) + \frac{20}{23} (0,5y + 0,5z) + \frac{12}{23} (0,7y + 0,3x)$$

$$\Rightarrow 0,8z + 0,4x + 0,8y \quad / \quad \text{normalizamos para que sumen } 100\% \quad (x \cdot 1/2)$$

$$\Rightarrow p = 0,2x + 0,4y + 0,4z \quad (\text{pto. es identificado en diagrama})$$

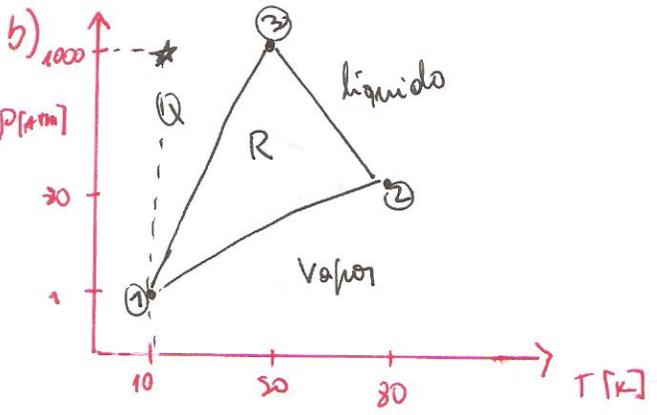
• luego, las fases serán las curvas que interceptan en el pto p. //

73

a) Cambio de fase (s) → (g) ⇒ $K_p = P_{(g)}$
 ⇒ $\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$; $T_1 = 273 \text{ K} \rightarrow P_1 = 0,006025 \text{ [Atm]}$
 $T_2 = 261 \text{ K} \rightarrow P_2 = ?$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P}{0,006025}\right) = \frac{50,92 \times 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right]} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{261}\right) \left[\frac{1}{\text{K}}\right]$$

∴ $P = 0,00215 \text{ [Atm]}$ //



- en los 3 ptes. coexiste R → al medio
- entre 1 y 2 " vapor
- " 2 y 3 " líquido
- " 1 y 3 " Q

* a $T = 10 \text{ [K]}$ y $P = 1000 \text{ [Atm]}$
 ⇒ $(*)$ fase Q //

c) Calculamos P_{vapor}° a 30°C

• $\log_{10} P_B^{\circ} = 6,906 - \frac{1211}{30+220,8} \Rightarrow P_B^{\circ} = 119,52 \text{ [torr]}$

• $\log_{10} P_T^{\circ} = 6,9533 - \frac{1343,9}{30+219,38} \Rightarrow P_T^{\circ} = 36,67 \text{ [torr]}$

• equimolar ⇒ $n_B = n_T \Rightarrow X_B = X_T = \frac{1}{2}$

• Result ⇒ $P_i = X_i P_i^{\circ} \Rightarrow P_B = 0,5 \cdot 119,52 = 59,76 \text{ [torr]}$
 $P_T = 0,5 \cdot 36,67 = 18,335 \text{ [torr]}$

• Luego como $P_T = \sum P_i \Rightarrow P_{\text{total}} = P_B + P_T = 59,76 + 18,335$
 ∴ $P_{\text{total}} = 78,095 \text{ [torr]}$ //

• Dalton ⇒ $P_i = Y_i \cdot P_t \Rightarrow Y_i = P_i / P_t$

⇒ $Y_B = \frac{P_B}{P_{\text{total}}} = \frac{59,76}{78,095} = 0,765$ // ; $Y_T + Y_B = 1 \Rightarrow Y_T = 1 - 0,765$
 ∴ $Y_T = 0,235$ //

P4

a) $n_i(\text{PCl}_5) = \frac{15 \text{ [g]}}{208,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,072 \text{ [mol]}$

	PCl_5	\leftrightarrow	PCl_3	$+$	Cl_2	
$t=0$	0,072		0		0	; en equilibrio $n_{\text{PCl}_5} = 0,04 = 0,072$ $\Rightarrow X = 0,032$
$t=t_{\text{eq}}$	$0,072 - x$ $= 0,04$		x $= 0,032$		x $= 0,032$	

• en eq $\Rightarrow n_t = 0,04 + 0,032 + 0,032 = 0,104$

$\Rightarrow X_{\text{PCl}_5} = \frac{0,04}{0,104} = 0,38$; $X_{\text{PCl}_3} = X_{\text{Cl}_2} = \frac{0,032}{0,104} = 0,31$

b) gases reales $\Rightarrow K_p = \frac{f_{\text{PCl}_3} \cdot f_{\text{Cl}_2}}{f_{\text{PCl}_5}}$

① Cl_2 (g.i.) $\Rightarrow f_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_2}$; $P_{\text{Cl}_2} = P_t \cdot X_{\text{Cl}_2} = 0,25 \text{ [atm]} \cdot 0,31 = 0,0775 = f_{\text{Cl}_2} \text{ [atm]}$

[obs: con g.i. $\Rightarrow P_{\text{Cl}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,032 \cdot 0,082 \cdot (20,5 + 273)}{10 \text{ [L]}} = 0,077$ (también válido)]

② $\text{PCl}_5 \Rightarrow f_{\text{PCl}_5} = 0,104 \text{ [atm]}$ (enunciado)

③ PCl_3 (PCV-b) = RT

• $\ln(f/P) = \frac{1}{RT} \int (\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{id}}) dP$

* Clausius $\Rightarrow \bar{V}_{\text{real}} = \frac{RT}{P} + b$ } $\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{id}} = b$

* g.i. $\Rightarrow \bar{V}_{\text{id}} = \frac{RT}{P}$

* $P = P_{\text{PCl}_3}(\text{eq}) = X_{\text{PCl}_3} \cdot P_t = 0,31 \cdot 0,25 = 0,0775 \text{ [atm]}$ (también sirve con g.i.)

$\Rightarrow \ln\left(\frac{f}{0,0775}\right) = \frac{1}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293,65 \text{ [K]}} \cdot 0,6 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \cdot 0,0775 \text{ [atm]}$

$f_{\text{PCl}_3} = 0,0777 \text{ [atm]}$

$$Asi: K_p = \frac{f_{PCl_3} \cdot f_{Cl_2}}{f_{PCl_5}} = \frac{0,0777 \cdot 0,0775}{0,104} = \boxed{0,058 \text{ [Atm]}}$$

$$e) \Delta G = -RT \ln K_p = -1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 293,65 \text{ [K]} \cdot \ln(0,058)$$

$$\therefore \boxed{\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = 1662,35 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]}$$

$$d) \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{6756 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] - 1662,35 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]}{293,65 \text{ [K]}}$$

$$\therefore \boxed{\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = 17,35 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]}$$