

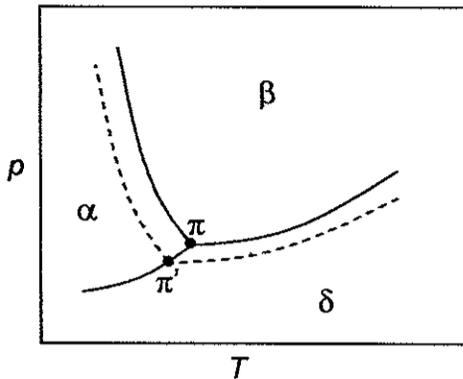
P.1) (1,5 ptos cada respuesta completamente correcta) + 1pto. Base.

a) Decida si la aseveración es verdadera o falsa, fundamente su respuesta: Para una sustancia j , un cambio de fase espontáneo ocurre desde la fase β hacia fase α . Ssi:

$$\mu_j^\alpha > \mu_j^\beta$$

Resp.: La evolución desde un estado de no equilibrio a uno de equilibrio ocurre con migración de materia desde zonas o componentes con altos μ hacia aquellas con μ bajos, hasta que se establece la igualdad. En este caso $\mu_j^\alpha > \mu_j^\beta$, indica que la espontaneidad es desde la fase α hacia fase β . *Falso*

b)



La información contenida en el diagrama $p - T$ corresponde a cierto disolvente A. La línea llena es para "A" puro.

i) Indique el n° de fases presentes en las regiones α , β , δ , en cada línea llena y en el punto π . Señale la constitución de cada fase presente.

La línea de segmentos es el efecto observado al agregar una cierta cantidad de solvente no volátil "B" al disolvente "A".

ii) Con la regla de las fases, estime el n° de grados de libertad en α , β , δ e identifíquelos; tanto para disolvente "A" puro, como luego de agregar "B" en "A". Explique sus resultados.

(Obs.: Considere que "A" y "B" tampoco forman disolución sólida y que el rango de temperaturas es muy inferior a la temperatura crítica).

Soln.:

i) Para disolvente puro, es un diagrama de fase corriente: en α , β , δ hay solo una fase (sólida, líquida y vapor, respectivamente). En cada línea coexisten 2 fases (representan cambios de fase). En π coexisten las 3 fases (punto triple).

ii) $f = C - P + 2$

• Para disolvente "A" puro: $C = 1 \Rightarrow f = 3 - P$. En $f(\alpha) = f(\beta) = f(\delta) = 3 - 1 = 2$ (son p y T en todos los casos).

• Para disolución de "A" y "B", en rigor: $C = 2 \Rightarrow f = 4 - P$ y, con generalidad, $f(\alpha) = f(\beta) = f(\delta) = 4 - 1 = 3$ (debieran ser composición "x", p y T). Sin embargo, hay que ser cuidadosos y ver en cada caso:
 Fase sólida: al no formar disolución sólida, se tendrá $C = 2$ ("A" y "B") y $P = 2$ (fase sólida "A" y fase sólida "B" separadas) $\Rightarrow f = 2 - 2 + 2 = 2$ (son p y T).

Fase vapor: sólo hay "A" ("B" es no volátil). Por lo tanto: $C = 1$ ("A") y $P = 1$ (vapor) $\Rightarrow f = 1 - 1 + 2 = 2$ (son p y T).

Fase líquida: hay solución de "A" y "B". Por lo tanto: $C = 2$ ("A" y "B") y $P = 1$ (disolución líquida) $\Rightarrow f = 2 - 1 + 2 = 3$ (son p , T y composición "x" de la disolución). En el diagrama sólo se ven 2 grados de libertad porque es para una composición "x" específica.

c) En el punto triple de una sustancia pura, encuentre la expresión analítica de las pendientes de las líneas de equilibrio de fase líquido-vapor y sólido-vapor. ¿Cuál de ellas tiene mayor pendiente? Demuestre su respuesta.

soln: En el equilibrio de fases y a partir de ec. de Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}_{cf}}{\Delta \bar{V}_{cf}}$ que evaluamos para

ambos cambios de fase: *fusión:* (l) \rightarrow (g) y *sublimación:* (s) \rightarrow (g).

• $\Delta \bar{V}_{fusión} = \bar{V}_{(g)} - \bar{V}_{(l)} \cong \Delta \bar{V}_{sublim} = \bar{V}_{(g)} - \bar{V}_{(s)} \cong \bar{V}_{(g)}$, pues los volúmenes de las fases condensadas son muchísimo menores a los del vapor.

• $\Delta \bar{S}_{fusión} = \bar{S}_{(g)} - \bar{S}_{(l)} \cong \Delta \bar{S}_{sublim} = \bar{S}_{(g)} - \bar{S}_{(s)}$, pero $\bar{S}_{(l)} > \bar{S}_{(s)}$ (mayor desorden, propiedad general de S), luego: $\Delta \bar{S}_{sublim} > \Delta \bar{S}_{fusión}$

Y finalmente:

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sublim} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{fusión}$: línea sólido-vapor tiene mayor pendiente que la del líquido-vapor.

Nota: También se puede hacer usando $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{cf}}{T\Delta\bar{V}_{cf}}$, donde T es la temperatura del punto triple. El análisis es similar (con $\Delta\bar{H}_{sub\ lim} = \Delta\bar{H}_{fusión} + \Delta\bar{H}_{vaporización} > \Delta\bar{H}_{fusión}$) y se llega a lo mismo.

d) Determine el volumen molar parcial de un gas "j" perteneciente a una mezcla de gases ideales de presión p y temperatura T .

soln: En la mezcla de gases ideales: $n = \sum_j n_j$ y la presión total está dada por $pV = nRT$.

$$\text{Luego } V = \frac{nRT}{p} = \frac{RT}{p} \sum_j n_j \text{ y (def.) } \bar{v}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n_i \neq n_j} = \frac{RT}{p}$$

P.2) La reacción de formación del Ozono a 25 °C es: $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

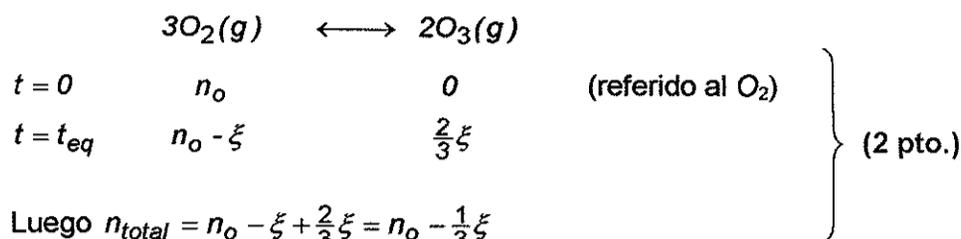
Suponiendo que inicialmente solo hay n_o moles de $O_2(g)$ y que el grado de avance (o de disociación)

en el equilibrio es bajo ($\xi \ll n_o$), demostrar que $\Rightarrow \xi = \frac{3}{2} n_o \sqrt{K_p \times p_{total}}$.

Soln. 1 (con grado de avance):

Balance en el equilibrio.

Si inicialmente sólo hay $O_2(g)$ y ξ es la cantidad de moles consumidos (obviamente O_2 es el único "reactivo límite", por lo que el grado de avance queda referido solo a dicha cantidad de moles de O_2):



Luego $n_{total} = n_o - \xi + \frac{2}{3}\xi = n_o - \frac{1}{3}\xi$

Y las presiones serán: $p_{O_2} = X_{O_2} p_{total} = \frac{n_o - \xi}{3n_o - \xi} \times 3p_{total}$
 y $p_{O_3} = X_{O_3} p_{total} = \frac{\frac{2}{3}\xi}{n_o - \frac{1}{3}\xi} p_{total} = \frac{2\xi}{3n_o - \xi} \times p_{total}$ (1 pto.)

entonces, $K_p = \frac{p_{O_3}^2}{p_{O_2}^3} = \frac{\left(\frac{2\xi}{3n_o - \xi} \times p_{total}\right)^2}{\left(\frac{n_o - \xi}{3n_o - \xi} \times 3p_{total}\right)^3} = \frac{4}{27} \frac{\xi^2 (3n_o - \xi)}{(n_o - \xi)^3 p_{total}}$ (2 pto.)

Resolviendo: $\frac{\xi^2 (3n_o - \xi)}{(n_o - \xi)^3} = \frac{27}{4} K_p p_{total}$

Y aceptando que $\xi \ll n_o$: $(n_o - \xi)^3 \rightarrow n_o^3$ y $(3n_o - \xi) \rightarrow 3n_o$
 $\Rightarrow \frac{3\xi^2}{n_o^2} \approx \frac{27}{4} K_p p_{total}$ (1 pto.)

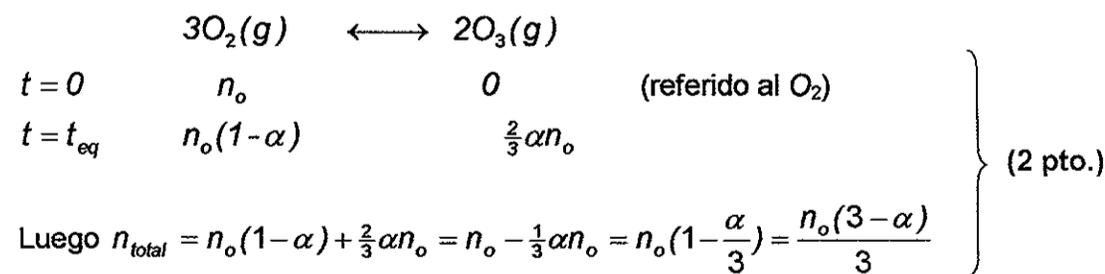
Y finalmente: $\Rightarrow \xi \approx \frac{3}{2} n_o \sqrt{K_p \times p_{total}}$ (q.e.d)

+ 1pto. Base.

Soln. 2 (con grado de disociación):

Balance en el equilibrio.

Si inicialmente sólo hay $O_2(g)$ y $\alpha = \xi/n_o$ es el grado de disociación:



Luego $n_{total} = n_o(1-\alpha) + \frac{2}{3}\alpha n_o = n_o - \frac{1}{3}\alpha n_o = n_o(1 - \frac{\alpha}{3}) = \frac{n_o(3-\alpha)}{3}$

Y las presiones serán: $p_{O_2} = X_{O_2} p_{total} = \frac{n_o(1-\alpha)}{n_o(3-\alpha)} \times 3p_{total} = \frac{(1-\alpha)}{(3-\alpha)} \times 3p_{total}$
 y $p_{O_3} = X_{O_3} p_{total} = \frac{\frac{2}{3}\alpha n_o}{n_o(3-\alpha)} \times 3p_{total} = \frac{2\alpha}{(3-\alpha)} \times p_{total}$ (1 pto.)

$$\text{entonces, } K_p = \frac{p_{O_3}^2}{p_{O_2}^3} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{3-\alpha} \times p_{total}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{3-\alpha} \times 3p_{total}\right)^3} = \frac{4}{27} \frac{\alpha^2(3-\alpha)}{(1-\alpha)^3 p_{total}}$$

(2 pts.)

$$\text{Resolviendo: } \frac{\alpha^2(3-\alpha)}{(1-\alpha)^3} = \frac{27}{4} K_p p_{total}$$

Y aceptando que $\xi \ll n_o \Rightarrow \alpha \ll 1$: $(1-\alpha)^3 \longrightarrow 1$ y $(3-\alpha) \longrightarrow 3$

$$\Rightarrow 3\alpha^2 \approx \frac{27}{4} K_p p_{total} \Rightarrow \alpha^2 \approx \frac{9}{4} K_p p_{total} \Rightarrow \alpha \approx \frac{3}{2} \sqrt{K_p p_{total}}$$

(1 pts.)

$$\text{Y como } \alpha = \xi / n_o \text{ finalmente: } \Rightarrow \xi \approx \frac{3}{2} n_o \sqrt{K_p \times p_{total}} \quad (\text{q.e.d})$$

+ 1pto. Base.

P.3) Al agregar metanol sobre 1000 g. de agua, para la solución resultante se obtiene la relación $V = (1000 + 26n - 0,3n^2)$, donde n son los moles de metanol. Determine los volúmenes molares parciales de ambos componentes, si la densidad de la solución es $\rho = 1,23 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$ y los pesos moleculares son $M(\text{agua}) = 18 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ y $M(\text{metanol}) = 32 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$.

Soln.: La solución con 1000 g de agua y n moles de metanol tiene una masa:

$$m_{total} = 1000 + m_{metanol} = 1000 + n \times M(\text{metanol}) = (1000 + 32n)$$

(1 pto.)

el volumen de la solución será: $V_{total} = \frac{m_{total}}{\rho} = \frac{1000 + 32n}{1,23}$ (*)

que debe ser igual a la relación indicada: $\frac{1000 + 32n}{1,23} = (1000 + 26n - 0,3n^2)$

y resolviendo para n :

$$1000 + 32n = 1230 + 31,98n - 0,369n^2 \Rightarrow n^2 - 0,0542n - 623,3 = 0$$

$$n = \frac{0,054 \pm \sqrt{2,938 \times 10^{-3} + 2493,2}}{2} = \frac{0,054 \pm 49,932}{2} \Rightarrow n = 25 \text{ moles}$$

(2 pto.)

• el volumen molar parcial para metanol es (def.):

$$\bar{V}_{metanol} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) = 26 - 0,6n \stackrel{n=25}{=} 11 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} \quad (1 \text{ pto.})$$

$$V_{total} = n_{metanol} \times \bar{V}_{metanol} + n_{agua} \times \bar{V}_{agua}$$

• para el agua:

$$\Rightarrow \bar{V}_{agua} = \frac{V_{total} - n_{metanol} \times \bar{V}_{metanol}}{n_{agua}}$$

y $n_{agua} = \frac{m_{agua}}{M_{agua}} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ moles}$

pero V_{total} ya se conoce evaluando (*) con $n = 25$ moles: $V_{total} = \frac{1000 + 32 \times 25}{1,23} = 1463,4 \text{ (cm}^3\text{)}$

y finalmente:

$$\bar{V}_{agua} = \frac{V_{total} - n_{metanol} \times \bar{V}_{metanol}}{n_{agua}} = \frac{1463,4 - (25 \times 11)}{55,55} = 21,39 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

+ 1 pto. Base.

(2 pto.)