

FISICOQUIMICA

PROBLEMAS PARA INGENIERIA QUIMICA

CONTENIDO

TERMODINÁMICA QUÍMICA

TQ1: Equilibrio homogéneo gaseoso.

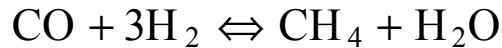
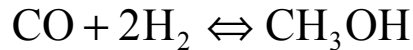
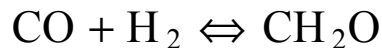
TQ2: Equilibrio heterogéneo gas-sólido.

TQ3: Equilibrio entre fases. Determinación de coeficientes de actividad de fases condensadas.

TQ4: Equilibrio fisicoquímico.

TQ1.1

Dadas las siguientes reacciones en fase gaseosa:



1) Determinar cuál de ellas es la más importante desde el punto de vista termodinámico a 600 K y 150 atm.

2) Utilizando un catalizador adecuado se produce en forma significativa sólo la segunda reacción. Teniendo en cuenta que los reactivos entran en proporciones estequiométricas (respecto a dicha segunda reacción) a la T y P del ítem anterior, calcular la temperatura de reacción adiabática y la conversión de equilibrio.

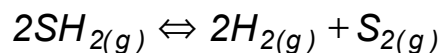
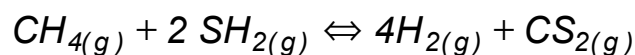
DATOS:

$$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} \quad C_p = 4,55 + 0,02186 T$$

$$\text{CH}_2\text{O}_{(g)} \quad C_p = 5,447 + 0,009739 T$$

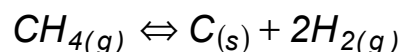
TQ1.2

Se desea producir hidrógeno a partir de gas natural y sulfuro de hidrógeno. Sabiendo que las reacciones más importantes son:



a) Determine la composición de equilibrio cuando se mezclan CH_4 y SH_2 en proporción estequiométrica (respecto a la primer reacción) y se calienta hasta 1000 K a 0,45 atm de presión.

b) Se sospecha que se puede producir la deposición de carbón según:



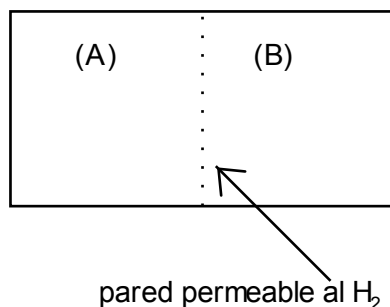
Sabiendo que para dicha reacción: $\ln K_p = 5,73 - \frac{4680}{T(K)}$, determine si tal proceso es posible.

De ocurrir, ¿qué se debería hacer para conocer la composición del sistema?

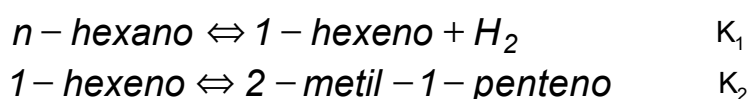
DATO: C_p del $\text{S}_{2(g)}$: $3,58 + 3 \cdot 10^{-4} T(K)$ (cal/mol K).

TQ1.3

En un recipiente como el de la figura se coloca inicialmente n-hexano (1) e hidrógeno (2) en el compartimento A a 700 K:



Las reacciones que ocurren son (fase gas):



Calcular las composiciones de equilibrio en las siguientes situaciones:

- El compartimento (B) se encuentra inicialmente evacuado.
- Idem a a), pero se extrae continuamente el H_2 de (B).
- En (B) hay inicialmente 1 mol de N_2 .

DATOS:

$$\begin{aligned} n_1^\circ &= 1 \text{ mol} & V_A &= 10 \text{ lt} \\ n_2^\circ &= 0,05 \text{ mol} & V_B &= 30 \text{ lt} \end{aligned}$$

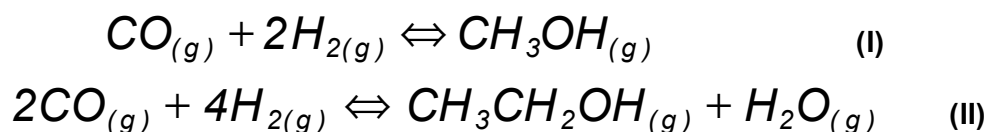
a 298 K:

(Kcal/mol)	n-hexano	1-hexeno	2-metil-1-penteno
ΔH°	-39,96	-9,96	-12,49
ΔG°	-0,06	20,90	18,55

Suponer $\Delta C_p = 0$ para ambas reacciones.

TQ 1.4

Cuando se mezclan $H_{2(g)}$ y $CO_{(g)}$ en proporciones estequiométricas sobre un catalizador apropiado, se producen las siguientes reacciones:



Suponiendo comportamiento perfecto de los gases y sabiendo que en el estado inicial sólo hay $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$, calcular:

1) A qué temperatura se hace máxima la relación:

$$r = \frac{\text{moles de metanol en el equilibrio}}{\text{moles de etanol en el equilibrio}}$$

2) El valor de r a esa temperatura y la composición de equilibrio.

3) El valor de r cuando en el equilibrio hay un 20% (en moles) de gases inertes, si la reacción se lleva a cabo:

a) A temperatura máxima y presión total constante.

b) A temperatura máxima y volumen constante.

TQ 1.5

En un reactor se producen en forma adiabática las siguientes reacciones en fase gaseosa:



El valor de la constante de equilibrio para la segunda reacción ($K_{p2}=120$) es para la temperatura final que se alcanza en el reactor.

Las relaciones del número de moles iniciales de **A** y **E** con respecto a **B** son, respectivamente:

$$\frac{n_A^0}{n_B^0} = 0.8 \qquad \frac{n_E^0}{n_B^0} = 0.8$$

Cuando ambas reacciones llegan al equilibrio a la temperatura final alcanzada en el reactor, el número de moles de **A** y **E** que aún permanecen sin reaccionar, son iguales respectivamente al 50% y al 30% del número de moles de **B** que había inicialmente. El número de moles totales en el equilibrio es **18**.

CALCULAR:

a) El valor de K_{p1} a la temperatura final alcanzada en el reactor.

b) Los valores de Δg_1^0 y Δg_2^0 a dicha temperatura.

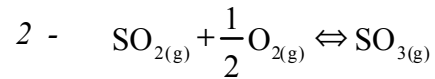
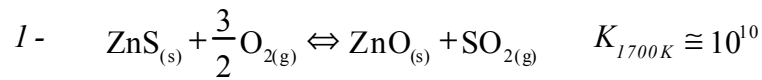
DATOS:

$$\begin{array}{ll} c_{pA} = 8,5 + 5 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}}; & c_{pB} = 10 \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}} \\ c_{pC} = 7,2 + 10,4 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}}; & c_{pD} = 6,4 + 3,2 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}} \\ c_{pE} = 4,8 + 6,2 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}} & \\ \Delta h_{r(1)}^0 = -22000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (\text{a } 298 \text{ K}); & \Delta h_{r(2)}^0 = -18000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (\text{a } 298 \text{ K}) \end{array}$$

Temperatura inicial en el reactor: 57 °C.

TQ 2.1

Se quema ZnS (s) con la cantidad de oxígeno estequiométrica más un 10 % de exceso que proviene de una corriente de aire seco, a 1 atm y 25°C . Las reacciones posibles son:



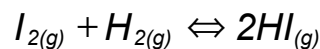
Se desea saber:

- Si se produce $\text{ZnSO}_4 (s)$ a 1700 K y 1 atm.
- La composición de los gases de salida del reactor a 1700 K y 1 atm.
- La cantidad de calor a extraer o entregar para que la temperatura de los productos de salida sea 1700 K.

DATO: $c_{p(\text{SO}_{3(g)})} = 3,603 + 36,31 \cdot 10^{-3}T - 28,82 \cdot 10^{-6}T^2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right]$

TQ 2.2

Se mezclan yodo e hidrógeno en proporción estequiométrica a 1 atm y 473 K, estableciéndose el siguiente equilibrio:



- Determine la composición del sistema.
- Determine la composición del sistema luego de que se enfría a 50°C a presión constante.

DATOS:

Para la reacción:



$$\Delta H_{r(25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})}^0 = 6270 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta c_p \cong 0$$

$$\ln P_{\text{I}_{2(l)}}^0 (\text{mmHg}) = 18,020 - \frac{5234}{T(\text{K})}$$

$$\ln P_{\text{I}_{2(s)}}^0 (\text{mmHg}) = 24,333 - \frac{7673}{T(\text{K})}$$

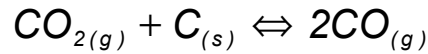
Punto triple del I_2 : $P = 90,1 \text{ mmHg}$ $T = 114,15^\circ\text{C}$.

NOTA: resolver el problema haciendo uso solamente de los datos del enunciado. Construir el diagrama P-T para ubicarse mejor.

TQ 2.3

Una mezcla de $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$ y $\text{C}_{(s)}$ se mantiene a 951,5 K y 1 atmósfera de presión. La relación molar de CO_2 e H_2 inicialmente es de $\frac{n_{\text{CO}_2}^0}{n_{\text{H}_2}^0} = 2$.

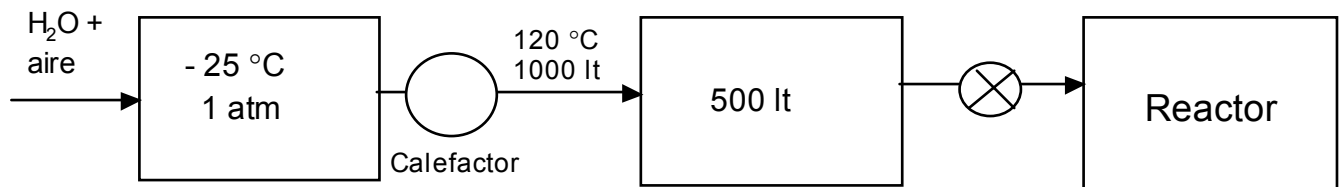
Las reacciones más importantes que se producen son:



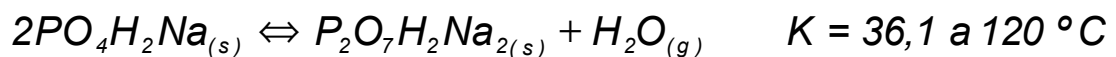
- Analizar la variancia del sistema.
- Calcular las presiones en el equilibrio de los gases presentes.
- Calcular la cantidad de calor que debe entregarse por mol de CO producido.

TQ 2.4

Se hace pasar una masa de aire húmedo a través de una “trampa” enfriada a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 atm de presión, que retiene parte de la humedad debido al enfriamiento. Luego se transporta a un calefactor que eleva su temperatura a $120\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose las mismas proporciones de agua-aire de salida de la trampa. De este aire, se envían 1.000 litros a un recipiente de 500 litros, que está conectado con una válvula a otro que contiene una muestra de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ a esa temperatura, y cuyo volumen es despreciable.



Sabiendo que:



Determinar:

- Cuál es la fracción molar del agua en el aire a la salida de la trampa.
- Cuál es la fracción molar del agua en el recipiente luego de haber alcanzado el equilibrio, con la válvula de conexión abierta.
- Cuál es el número de moles de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ descompuesto hasta el equilibrio.

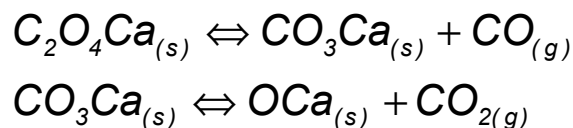
Suponer comportamiento ideal.

DATOS: $I_{\text{hielo}}^{\text{sub}} = 12400\text{ cal/mol}$ $P_{\text{hielo}(0^\circ\text{C})}^0 = 4,58\text{ mm Hg}$

TQ 2.5

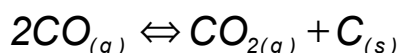
1,5 moles de oxalato de calcio (C_2O_4Ca) se colocan en un recipiente de 20 lt, calentándose hasta la temperatura de 1170,1 K.

Las reacciones que se producen son:



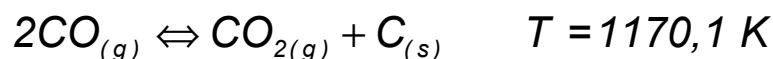
La primera reacción está totalmente desplazada hacia la derecha a la temperatura de la experiencia.

1) Determinar si a 1170,1 K aparecerá $C_{(s)}$ como consecuencia de la reacción:



En caso afirmativo calcular las presiones finales de $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, y los números de moles de $CO_3Ca_{(s)}$, $CaO_{(s)}$, y $C_{(s)}$.

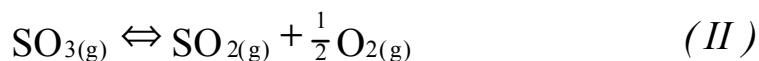
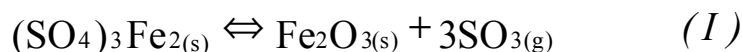
2) Para un sistema formado por $C_{(s)}$, $CO_{(g)}$, y $CO_{2(g)}$ a la presión total de 10 atm, cuál es la mínima fracción molar de $CO_{2(g)}$, que impediría la reacción:



A esta temperatura y presión suponer aplicable la ecuación de los gases ideales.

TQ 2.6

Un recipiente cerrado conteniendo una cantidad suficiente de $(SO_4)_3Fe_{2(s)}$ se calentó a 953 K y se dejó llegar el sistema al equilibrio. La presión total del sistema era de 0,333 atm. Teniendo en cuenta las siguientes reacciones que se pueden producir:



1) Calcular las presiones parciales de los gases presentes en el equilibrio a 953 K considerando las dos primeras reacciones. ¿Es posible obtener SO_4Fe a partir de los productos de las primeras dos reacciones?. ¿Qué dato o datos necesitaría para calcular la cantidad de $Fe_2O_{3(s)}$ aparecida y cómo lo haría suponiendo que los tenga?.

2) Si además de $(SO_4)_3Fe_{2(s)}$ se coloca también en el recipiente SO_4Fe y se lleva a 953 K, determinar las presiones parciales y la presión total de los gases en el equilibrio, considerando las tres reacciones mencionadas. Calcular la variancia del sistema.

TQ 3.1

Una mezcla de gas que contiene en volumen 10% de n-butano y 90% de n-pentano se encuentra a 140 °C y 1 atm de presión. La misma se comprime isotérmicamente hasta que aparece la primera gota y luego se continúa comprimiendo hasta que queda una sola burbuja. Se desea saber:

- Presión y composición de la primera gota.
- Presión y composición de la última burbuja.

NOTA: Suponer mezcla perfecta en la solución líquida.

DATOS:

Sustancia	P_{vapor} a 140°C (atm)	T_c (K)	P_c (atm)	v^{ol} (cm ³ /g)
n-butano	29,756	426,8	36	4,23
n-pentano	13,86	470,2	33	4,75

TQ 3.2

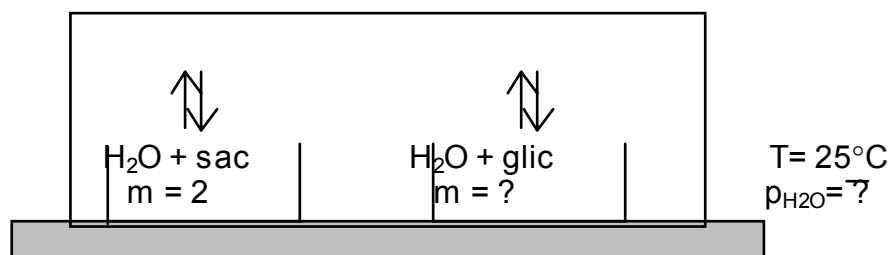
DETERMINACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD ERSI ECUACION DE GIBBS-DÜHEM

La dependencia del coeficiente osmótico ϕ ($\phi = -\frac{x_1}{x_2} \ln a_1$, 1: agua, 2: soluto) con la composición de soluciones acuosas de sacarosa y glicerol han sido determinadas experimentalmente a 25°C:

$$\phi_{\text{sac}}(25^\circ\text{C}) = 1 + 0,095 m_2 + 0,0013 m_2^2$$

$$\phi_{\text{glic}}(25^\circ\text{C}) = 1 + \frac{0,0785 m_2}{1 + 0,163 m_2}$$

- A partir de la expresión del coeficiente osmótico derive la ecuación que le permita calcular el coeficiente de actividad de la sacarosa en el ERSI, $E_{\text{Cm}}(\gamma_2^{\text{O}})$.
- Determine la concentración de glicerol que se encuentra en equilibrio con una solución de sacarosa 2 molal, según el siguiente esquema:



- Determine la presión parcial del agua en el sistema.

RESULTADOS: a) $\ln \gamma_2^{\text{O}} = 0,19 m_2 + 0,00195 m_2^2$ b) $m_g = 2,127$ c) $p_{\text{H}_2\text{O}} = 22,755 \text{ mm Hg}$

TQ 3.3**EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL**

Se sabe que el sistema 1-propanol y agua presenta un azeótropo trabajando a una temperatura de 60°C. Calcule la composición de dicho azeótropo y la presión total del sistema, sabiendo que el mismo es correlacionado por la ecuación de Van Laar.

RESULTADOS: $x_{1,P} = 0,398$ $x_A = 0,602$ $P_T = 0,303$ atm

TQ 3.4**EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL**

Se dispone de los siguientes datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema acetona-agua a 60°C:

x_{acetona}	p_{acetona} (mmHg)
0,033	190
0,117	443
0,318	588
0,554	672
0,736	711
1,000	860

$P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 149,4$ mmHg

$T = 60$ °C

- Calcule la energía libre de exceso para cada uno de los valores de la tabla.
- Determine cuál es la ecuación semiempírica que mejor correlaciona los datos del sistema y calcule los valores más exactos de las constantes de dicha ecuación.

RESULTADOS: Constantes de Van Laar: $A_1 = 1,6125$ $A_2 = 1,2917$

TQ 3.5**EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL**

A partir de los siguientes datos determine criteriosamente la ecuación a utilizar para calcular la presión del sistema compuesto por una mezcla equimolecular de 2,2,4 trimetilpentano y benceno a 55°C.

¿Cuál es dicha presión?

DATOS:

x_B	0,0819	0,2192	0,3584	0,3831	0,5256	0,8478	0,9872
G^{ex} (cal/mol)	20,0	48,6	70,3	72,3	84,1	53,5	5,7

RESULTADO: $P_T = 272,5$ mmHg

TQ 3.6**EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL**

El sistema di-isopropiléter y 2-propanol es correlacionado por la ecuación de Margules de una constante, siendo una solución regular. Sabiendo que a $P = 1$ atm y $T = 67,19$ °C la composición es $x_E = 0,52$, determinar:

- 1) El calor diferencial de disolución a dilución infinita del éter en el alcohol y del alcohol en éter.
- 2) El calor de mezcla para la fase líquida a 67,19°C.
- 3) La constante de Henry del éter en función de la temperatura.

DATO:

Constantes de Antoine del éter: $A = 6,9071$ $B = 1199,02$ $C = 230,31$

RESULTADOS: 1) $q_E^\infty = 743 \text{ cal/mol}$ 2) $\Delta h_m = 185,45 \text{ cal/mol}$ 3) $K_{HE} = P_1^\circ(T) e^{A/RT}$

TQ 3.7 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL - DISTRIBUCION

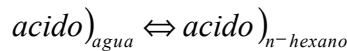
Una solución de un ácido orgánico (1) en agua (2) se sabe que es correlacionada por la ecuación de Margules de 1 constante (solución regular). Para el equilibrio líquido-vapor binario se obtuvo:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_T}{\partial x_1} \right)_T = -17,9 \text{ mmHg}$$

Para una solución del ácido orgánico (1) en n-hexano (3) se conoce que: $g_e = 260 x_1 \cdot x_3$ (cal/mol)

Las soluciones de [ác. orgánico-agua] y [ác. orgánico-n-hexano] son inmiscibles entre sí. En un recipiente se encuentran en equilibrio líq-vapor 2 fases líquidas, una de ácido orgánico en agua, y la otra de ácido orgánico en n-hexano, siendo: $p_1 = 3,1 \text{ mmHg}$.

- a) Calcular las composiciones de las 3 fases y la presión total.
- b) Calcular la constante de distribución para:



tomando: 1) ERSP, EC x 2) ERSI, EC x

DATOS: $p_1^\circ = 5 \text{ mmHg}$. $T = 25^\circ\text{C}$

RESULTADOS: a) $x_1^{\text{fase 1-2}} = 0,606$ $x_1^{\text{fase 1-3}} = 0,57$ $y_1 = 0,035$ $y_2 = 0,11$ $y_3 = 0,854$
 b -1) $K_D = 1$ b - 2) $K_D = 0,736$

TQ 3.8 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL - ECUACION DE WILSON

Una mezcla líquida de nitrometano (1) y tetracloruro de carbono (2), de composición $x_1^\circ = 0,26$ es descomprimida isotérmicamente a 50 °C alcanzando la región del equilibrio L-V.

- a) Determinar la presión y composición de las fases cuando: $n_T^L = n_T^V$
- b) Determinar la presión y la composición de las fases cuando se evapora la última gota de líquido.

DATOS:

- Este sistema es correlacionado por la ecuación de Wilson.
- Constantes de Henry (a 50°C): $k_1 = 2,705 \text{ atm}$ $k_2 = 3,473 \text{ atm}$
- $P_1^\circ (50^\circ\text{C}) = 0,1534 \text{ atm}$.

TQ 3.9

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Para el sistema etanol (1) - trietilamina (2) se dispone de los siguientes valores experimentales, determinados a 60 °C y 1 atm:

x_L	h^m (cal/mol)	v^e (cm ³ /mol)	s^e (cal/mol k)
0.20	-	-1.100	-0.6928
0.30	-213.79	-	-
0.40	-	-1.776	-1.1142
0.50	-291.97	-	-
0.60	-	-1.901	-1.1892
0.70	-276.73	-	-

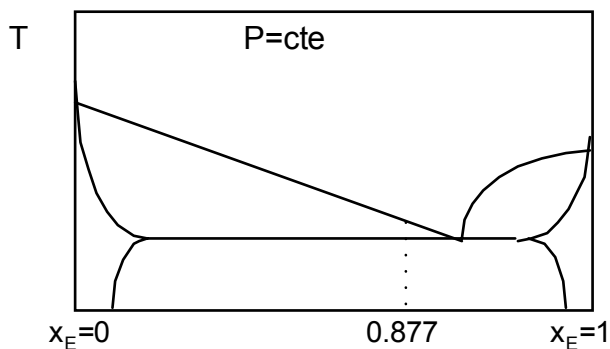
Las desviaciones al comportamiento perfecto para ambos componentes obedecen a la expresión de Margules. En el rango de trabajo son válidas las siguientes aproximaciones:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial^2 T} = \frac{\partial^2 A}{\partial^2 P} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial P} \cong 0$$

CALCULAR: a) A_1 y A_2 a 60 °C y 1 atm b) γ_1° y γ_2° a 50 °C, 500 atm y $X_1 = 0,5$

TQ 3.10 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR IDEAL - LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES

Estimar las composiciones y temperaturas de burbuja y de rocío para una mezcla agua-éter de composición global $z = 0,877$ a $P_T = 1,25$ atm. Suponer comportamiento ideal de la fase líquida.



DATOS: Temperaturas de eutécticos a diferentes presiones:

T_e (°C)	P_T (atm)	X_E (fase rica en agua) FRA	X_E (fase rica en éter) FRE
34	1.000	0.0123	0.9456
40	1.250	0.0116	0.9416
50	1.744	0.0103	0.9348

RESULTADOS:

Punto de burbuja				Punto de rocío		
X_E^{FRA}	X_E^{FRE}	y_E	T (°C)	X_E	y_E	T (°C)
0.0116	0.9416	0.945	40	0.007	0.877	55

TQ 3.11**EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION**

Las soluciones de I₂ en agua y en disulfuro de carbono cumplen con la siguiente ecuación de correlación:

$$g^e = A_i \cdot x_{I_2} \cdot x_i \quad i = \text{agua (W) ó disulfuro de carbono (S)}$$

siendo A_i no función de la temperatura.

- Calcular la constante de distribución del I₂ en W y S a 25°C tomando como ERSI, EC molaridad.
- Calcular la presión total y la composición de las fases en el equilibrio cuando se colocan en un recipiente cerrado a 25°C I₂, W y S, sabiendo que $\bar{p}_{I_2} = 0.221 \text{ mm Hg}$.

DATOS:

- Solubilidad del I₂ en agua a 25°C: 0,034 g/100 g agua.
- $f_{I_2(\text{liq.})}^0 (25^\circ \text{C}) = 1,205 \text{ mmHg}$.
- Para soluciones de I₂ en S se determinó:

x _{I₂}	Δh _m (cal/mol)
5*10 ⁻⁴	0.522
7*10 ⁻⁴	0.731
1*10 ⁻³	1.044
4*10 ⁻³	4.159
1*10 ⁻²	10.336
1.2*10 ⁻²	12.377

- Parámetros de Antoine:

Compuesto	A	B	C
S	6.85145	1122.50	236.46

- Densidad del S: 1.261 gr/cm³.

RESULTADOS: a) K_D = 516 b) P_T = 373 mmHg x_{I₂} = 1.81*10⁻⁵ x_{I₂} = 3.57*10⁻²

TQ 3.12**EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO**

En el sistema ioduro de mercurio (1) - bromuro de mercurio (2), las soluciones sólidas y líquidas son totalmente miscibles, observándose un punto de fusión mínimo a una temperatura de 213 °C con una fracción molar de ioduro de mercurio de 0.40.

Determinar la temperatura y composición de la fase líquida en equilibrio con una solución sólida que posee una composición 10 % molar en I₂Hg.

DATOS: I₁^f = 4500 cal/mol I₂^f = 3960 cal/mol T₁^o = 253 °C T₂^o = 234 °C

Para la fase líquida utilizar la ecuación de Margules de dos constantes.
Para la fase sólida utilizar la ecuación de Margules de una constante:

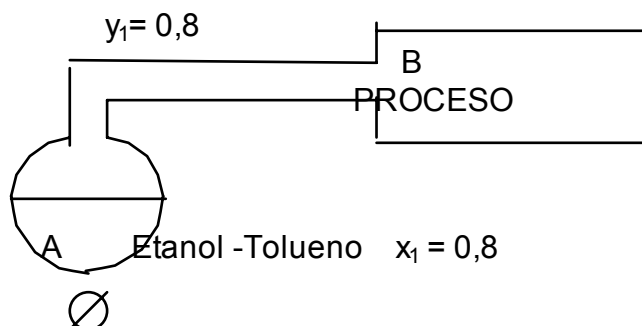
$$\ln \gamma_1^s = -0.847(x_2^s)^2$$

RESULTADOS: T = 222.4 °C x₁^L = 0.149

TQ 3.13

SISTEMA LÍQUIDO-VAPOR REAL - DISTRIBUCION

Se desea alimentar un proceso con una mezcla gaseosa de etanol (1) - tolueno (2) de composición $y_1 = 0,8$; evaporando en forma continua una solución líquida de la misma composición.



- Calcular la temperatura y presión del equipo A al alcanzar el equilibrio líquido-vapor.
- En el proceso B se agrega agua como tercer componente y una de las corrientes de dicho proceso tiene una composición molar global de 40% de agua, 59% de tolueno y 1% de etanol y una temperatura de 30 °C. Estimar las concentraciones de cada una de las 3 fases presentes.

Suposiciones:

- Para todas las soluciones líquidas, es aplicable la ecuación de Van Laar, pudiendo considerarse despreciable la variación de las constantes con la temperatura (usar las constantes de tabla).
- El tolueno y el agua son inmiscibles entre sí.
- En el ítem b, incluir la presencia de una fase vapor pero considerar masa de vapor \ll masa de líquido. Considerar además comportamiento ideal de las soluciones líquidas.

RESULTADOS: a) $T = 51,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $P = 0,34 \text{ atm}$ b) $y_A = 0,45$ $y_T = 0,51$ $y_E = 0,04$
 c) $x_E^A = 0,00973$ $x_E^T = 0,0103$

TQ 3.14

SISTEMA TERNARIO

Para el sistema agua - ácido butírico - butirato de etilo se han obtenido los siguientes datos a 28°C (proporciones en peso):

Datos de solubilidad mutua			Datos de composición global en equilibrio			Datos de solubilidad mutua			Datos de composición global en equilibrio		
Agua	Acido	Éster	Agua	Acido	Éster	Agua	Acido	Éster	Agua	Acido	Éster
95.6	3.9	0.5	---	---	---	21.9	62.3	15.8	---	---	---
91.4	8.1	0.5	---	---	---	14.5	59.0	26.5	---	---	---
87.3	12.2	0.5	---	---	---	10.0	50.0	40.0	---	---	---
83.2	16.3	0.5	---	---	---	8.0	43.3	48.7	67.5	17.5	15.0
78.6	20.7	0.7	---	---	---	7.3	40.8	51.9	52.5	22.5	25.0
73.9	25.0	1.1	---	---	---	6.7	36.7	56.6	67.5	15.0	17.5
70.0	28.6	1.4	---	---	---	5.3	31.5	63.2	27.5	25.0	47.5
65.7	32.8	1.5	---	---	---	4.5	25.8	69.7	30.0	20.0	50.0
60.4	37.6	2.0	---	---	---	3.3	18.9	77.8	70.0	7.5	22.5
55.6	42.1	2.3	---	---	---	2.5	13.5	84.0	---	---	---
48.9	47.9	3.2	---	---	---	2.5	8.7	88.8	---	---	---
44.5	51.3	4.2	---	---	---	2.5	6.0	91.5	---	---	---
36.9	57.0	6.1	---	---	---	2.0	2.5	95.5	---	---	---
27.2	61.5	11.3	---	---	---						

1) De 80 kg de un sistema cuya composición global es 50% agua - 50% éster se toma toda la fase rica en éster y se la agrega a 124,7 kg de un sistema cuya composición global es 40% de ácido - 20% de éster. ¿Cuál es la cantidad y composición de cada fase en el sistema resultante?

2) ¿Con qué cantidad del sistema 50% agua - 50% éster deberá mezclarse toda la fase rica en éster obtenida en (1) para obtener un sistema cuya fase rica en éster contenga 20% de ácido?

3) ¿Qué cantidad de ácido debería agregarse al sistema obtenido según (2) para obtener una sola fase?. ¿Cuál sería la composición de ésta?

RESULTADOS: 1) Fase rica en éster: $m = 119.77 \text{ kg}$ $w_{\text{agua}} = 0.07$ $w_{\text{ácido}} = 0.395$ $w_{\text{éster}} = 0.535$
 Fase rica en agua: $m = 45.54 \text{ kg}$ $w_{\text{agua}} = 0.94$ $w_{\text{ácido}} = 0.055$ $w_{\text{éster}} = 0.005$
 2) $m = 197.6 \text{ kg}$ 3) $m = 348.15 \text{ kg}$

TQ 3.15

SISTEMA TERNARIO - EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR REAL

a) Determinar cuántas fases hay en equilibrio y la cantidad y composición de cada una de ellas en 1000 kg de una mezcla ternaria de 2-propanol, agua e NaOH, cuya composición global en peso es la siguiente: 2-propanol: 68 % - agua: 23 %. La temperatura es $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión total = 1 atm.

b) Del sistema anterior se elimina todo el NaOH mediante electrólisis con electrodo de Hg(l), según:



La solución binaria resultante se separa y se calienta a $P_T = 1 \text{ atm}$ hasta su punto de ebullición. Calcular la composición de cada fase en el momento en que empieza la ebullición.

DATOS: Para el sistema ternario, a 1 atm y 60°C se tiene:

CURVA BINODAL	
$W_{2\text{-propanol}}$	W_{agua}
0.963	0.021
0.743	0.251
0.625	0.365
0.517	0.469
0.409	0.567
0.360	0.612
0.312	0.656
0.219	0.733
0.135	0.798
0.059	0.835
0.015	0.819
0.001	0.365

LÍNEAS DE REPARTO			
$W_{2\text{-propanol}}$	W_{agua}	$W_{2\text{-propanol}}$	W_{agua}
0.005	0.615	0.970	0.010
0.007	0.688	0.960	0.025
0.010	0.755	0.950	0.040

- El sistema binario 2-propanol - agua a $P_T = 1 \text{ atm}$ presenta un azeótropo con $x_{2\text{-propanol}} = 0,7$ a $T = 80,5 \text{ °C}$.
- Sistema correlacionado por la ecuación de Van Laar.

TQ 3.16

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR REAL

Para el sistema ácido acético - benceno se obtuvieron los siguientes datos experimentales del equilibrio líquido vapor a 50 °C :

$x_a \cdot 100$	1.6	4.39	8.35	11.38	17.14	29.79	36.96	58.34	66.04
$P_a(\text{Torr})$	2.56	6.75	11.51	14.2	18.4	25.8	28.7	37.1	40.1

donde:

- x_a : fracción molar de ácido acético en la fase líquida.
- P_a : presión parcial del ácido acético.

Determinar:

- La constante de Henry para el ácido acético en benceno.
- La constante de Henry para el benceno en ácido acético.
- Si el sistema en estudio presenta azeótropo. Justificar la respuesta con las ecuaciones correspondientes.

DATOS:

- $P_a^\circ (50 \text{ °C}) = 55 \text{ mmHg}$.
- El ácido acético no se disocia en benceno.
- Los coeficientes de actividad se correlacionan con la ecuación de Van Laar.

RESULTADOS: a) $K_{a-b}^H = 160.81 \text{ mmHg}$ b) $K_{b-a}^H = 661.81 \text{ mmHg}$

TQ 3.17

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR IDEAL

Una mezcla de 1 mol de BrC_2H_5 y 2 moles de IC_2H_5 que se comporta idealmente se evapora en un recipiente cerrado a temperatura constante de 40 °C a la cual las presiones de vapor de los componentes puros son: 802 y 252 mm Hg respectivamente. Calcúlese la presión total al principio y al final del proceso de vaporización.

TQ 3.18

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR IDEAL

Se tiene una solución de dos líquidos: benceno y tolueno, que aproximadamente se comportan en forma ideal en todo el intervalo de concentraciones. Se efectúa una vaporización a presión total de 1 atm constante (en un recipiente cerrado), partiendo de una solución cuya composición en benceno es $x_0 = 0,4$. ¿Cuál será la temperatura de equilibrio entre líquido y vapor al final del proceso?

TQ 3.19

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR IDEAL

Se tiene una solución de dos líquidos A y B que se comporta idealmente en todo el intervalo de concentraciones. Si se efectúa una vaporización a $P = 1$ atm constante (en un recipiente cerrado) partiendo de una solución cuya concentración en el componente más volátil (el A) sea $x_A = 0,4$; siendo la temperatura de ebullición de la mezcla $T = 90$ °C y $P_A^0 = 1.000$ mm Hg, ¿Cuál será la composición del líquido en equilibrio con el vapor al final del proceso de vaporización?

DATOS:

- T (ebullición final) = 98 °C.
- Calor de vaporización = 8100 cal/mol para el componente A (constante en el intervalo de temperaturas considerado).

TQ 3.20

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR REAL

La siguiente tabla da la presión total del vapor en equilibrio con una solución de $\text{Cl}_4\text{C} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en función de la composición de la fase líquida a temperatura constante:

$\text{Cl}_4\text{C} / \% \text{ en peso}$	$P_T / \text{mm Hg}$
0.0	462
39.1	688
81.2	796 *
93.0	780
100.0	544

(*) Valor máximo de la presión total en función de la composición.

Estos dos compuestos son completamente miscibles en todo el intervalo de concentraciones. Calcular la composición del líquido y del vapor en equilibrio para todos los puntos de la tabla y esquematizar el diagrama de equilibrio de fase P-x. La fase vapor se comporta idealmente, mientras que la fase líquida presenta comportamiento real.

El sistema es correlacionado por la ecuación de Margules. Haga una reflexión acerca de la aproximación de los valores calculados.

TQ 3.21

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR REAL

El agua (1) y el alcohol etílico (2) forman una mezcla azeotrópica con una composición de $x_2 = 0.8943$ a la temperatura de 77.7 °C y 1 atm de presión. Se desea conocer cuál será la composición del azeótropo a 50 °C. El sistema es correlacionado por la ecuación de Van Laar.

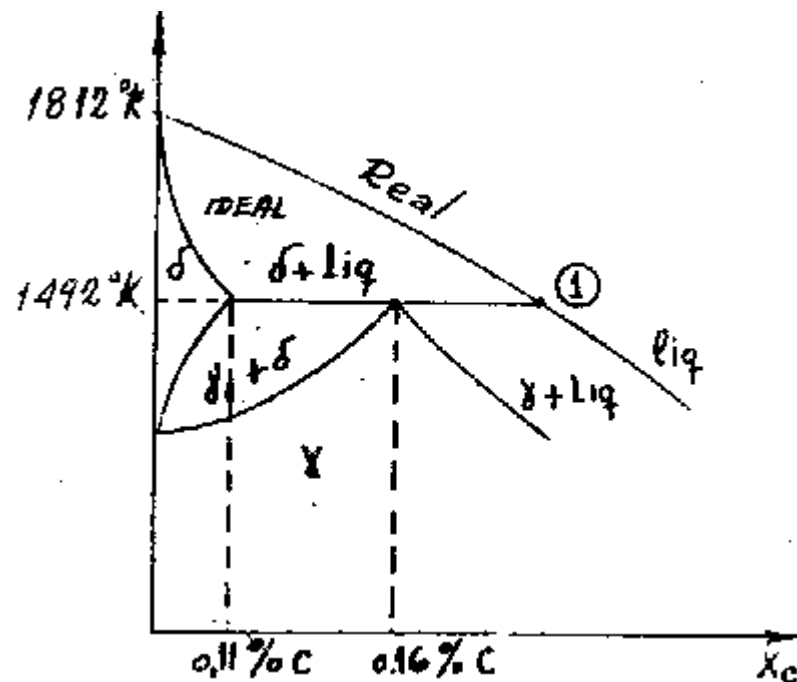
DATOS:

- En el cálculo no se acepta la constancia de A_1 con la temperatura.
- $A_2 = 0.9$ a 50 °C.

TQ 3.22

EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

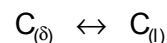
El diagrama de equilibrio de fases para la mezcla Fe - C, para la zona de bajas concentraciones de C, es:



Dado su bajo contenido de C se puede considerar que la fase sólida (δ) es ideal. La fase líquida, en equilibrio con la sólida (δ), es real y el coeficiente de actividad del Fe en la misma está dado por:

$$\log \gamma_{\text{Fe}}^1 = -2,64 (x_{\text{C}}^1)^2$$

- Calcular la composición del líquido en el punto (1) del diagrama.
- Calcular para la misma temperatura la constante de equilibrio (estado de referencia solución ideal, escala de concentración fracción molar) para el equilibrio:



DATO:

Para el equilibrio: $\text{Fe}_{(\delta)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(l)}$ $\Delta h^\circ = 3.650 \text{ cal/átomo gramo}$ (permanece constante en el rango de temperatura y concentración de interés) y $\Delta c_p = 0$.

RESULTADOS: a) $x_{\text{Fe}}^1 = 0,877$ b) $K = 99,95$

TQ 3.23

SISTEMA TERNARIO

Los datos de la siguiente tabla dan las composiciones (en % en peso) de la fase líquida y la global del sistema (conjunto de una fase líquida y una fase sólida en equilibrio) a 25 °C, para el sistema ternario sulfato de amonio - sulfato de berilo - agua:

Composición fase líquida		Composición global (fase líquida y sólida)	
% SO(NH ₄) ₂	% SO ₄ Be	% SO(NH ₄) ₂	% SO ₄ Be
43,45	0	--	--
38,60	8,62	82,29	2,82
35,88	16,04	71,09	7,59
37,56	19,72	--	--
34,26	22,08	42,93	32,83
32,20	24,04	42,84	33,64
28,09	26,79	--	--
24,99	26,68	9,12	46,90
15,66	27,26	3,07	52,18
5,77	28,56	1,37	51,16
0	29,94	0	59,35

En cada caso la diferencia del 100 % representa el agua.

- Dibujar el diagrama de fases, indicando todas ellas.
- Cual será la composición de los primeros cristales que se depositen cuando se evaporen isotérmicamente una solución conteniendo 10 % de SO₄(NH₄)₂ + 20 % de SO₄Be y una solución conteniendo 20 % de SO₄(NH₄)₂ + 10 % de SO₄Be ?

TQ 3.24

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL - WILSON

Determinar la temperatura y composición del punto de burbuja de una mezcla equimolecular de cloroformo - n-hexano a presión atmosférica.

Se conoce que el sistema es correlacionado por la ecuación de Wilson, cuyos parámetros fueron evaluados en función de la temperatura (1: cloroformo, 2: n-hexano):

t/°C	Λ_{12}	Λ_{21}
35	1,020	0,398
45	1,180	0,378
55	1,300	0,362

TQ 3.25

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL - WILSON

Calcular la presión total y composición de una mezcla azeotrópica de agua (1) y alcohol etílico (2) a 77,8 °C. La fase vapor es perfecta y para la fase líquida se verifica la ecuación de Wilson.

DATOS: $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{g_{ex}}{RTx_1x_2} \right)_{P,T} = 1,241$ $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{g_{ex}}{RTx_1x_2} \right)_{P,T} = 0,748$

TQ 3.26**EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO**

El sistema Ag-Pd presenta solubilidad total en las fases sólida y líquida. Ambas fases son modelables usando Margules de 1 constante. Calcular el diagrama de equilibrio sólido-líquido.

DATOS:

- PF_{Ag} : 960 °C; PF_{Pd} : 1555 °C; λ_{Ag}^F : 2628 cal/mol; λ_{Pd}^F : 3822 cal/mol.

$$-\log \gamma_{Ag}^L = \frac{83,93}{T(K)} (x_{Pd}^L)^2; \quad \log \gamma_{Ag}^S = \frac{-52,85}{T(K)} (x_{Pd}^S)^2$$

TQ 3.27**EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR REAL - WILSON**

Para el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol (1) - tolueno (2) se obtuvieron los siguientes datos a 55 °C:

P_T (mm Hg)	Y_1		P_T (mm Hg)	Y_1
114.7	.0000		294.5	.6699
125.1	.0859		300.7	.6895
134.9	.1555		304.5	.7090
144.2	.2127		308.0	.7320
153.0	.2604		308.2	.7490
161.3	.3006		307.6	.7714
194.6	.4288		305.7	.7994
216.1	.4916		300.4	.8556
231.3	.5299		295.2	.8976
243.0	.5567		286.2	.9586
271.3	.6163		279.6	1.000
284.7	.6455			

Utilizando únicamente los datos suministrados:

- Completar la tabla con los valores de x_1 (despreciar la corrección por presión).
- Calcule las constantes de Wilson usando γ_1^∞ y γ_2^∞ calculados de la tabla.
- Usando las constantes de Wilson calculadas en (b) determine la posición del azeótropo.

TQ 3.28**EQUILIBRIO L-V REAL - LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES**

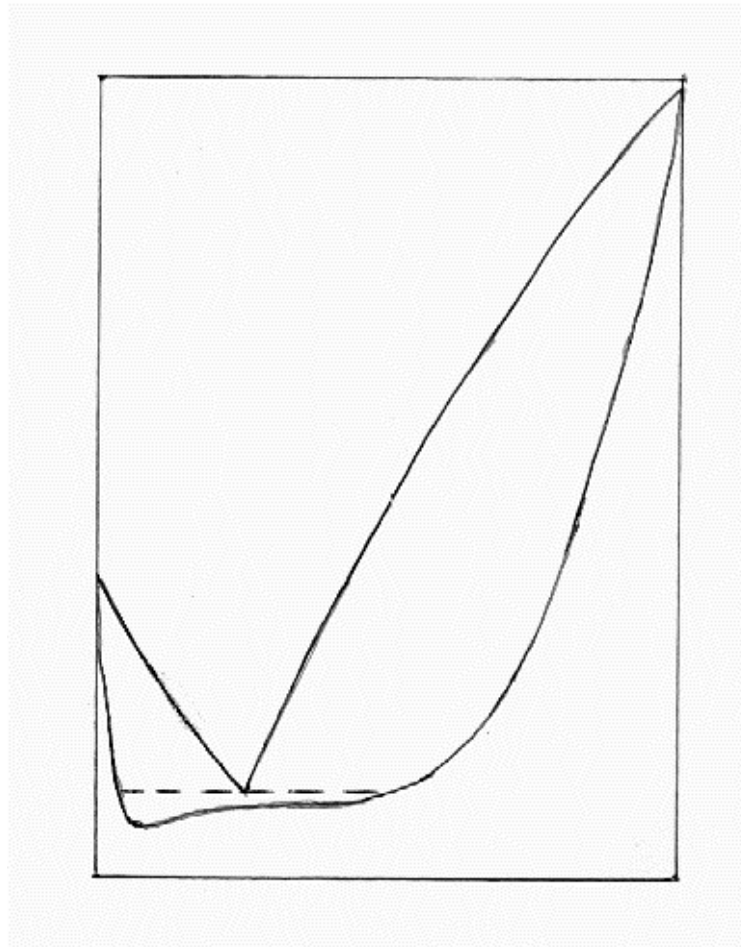
A presión atmosférica, el sistema binario n-butanol - agua exhibe un punto de ebullición de mínima temperatura, donde coexisten una fase vapor y dos fases líquidas inmiscibles.

- Calcular la temperatura y la composición de las tres fases en dicho punto.
- Plantear las ecuaciones necesarias para efectuar el cálculo de los puntos de equilibrio en las restantes zonas del diagrama.

DATOS:

$$-\ln \gamma_1 = \frac{1253/T(K)}{[1 + 2,62 (x_1/x_2)]^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{479/T(K)}{[1 + 0,382 (x_2/x_1)]^2} \quad (1: \text{n-butanol}, 2: \text{agua})$$

- Forma cualitativa del diagrama de equilibrio líquido-vapor:



TQ 3.29

SISTEMA TERNARIO

A partir de la información que se presenta a continuación sobre el sistema ternario anilina (1), n-heptano (2) y metilciclohexano (3) a 25 °C:

- Determinar gráficamente lo que ocurre cuando se mezclan 2,319 gr. de anilina con 5,818 gr. de n-heptano y 1,538 gr. de metilciclohexano, una vez que se permite al sistema alcanzar su estado de equilibrio.
- Calcular la cantidad de n-heptano que habría que agregar al sistema formado para hacer desaparecer justamente una de las dos fases. Hacer el mismo cálculo si se agregara anilina o metilciclohexano con el mismo propósito.

DATOS:

X_1^α	X_2^α	X_1^β	X_2^β
0,945	0,0550	0,0740	0,926
0,925	0,0482	0,0805	0,730
0,913	0,0432	0,090	0,569
0,895	0,0344	0,094	0,448
0,872	0,0200	0,105	0,223
0,860	0,0149	0,111	0,156
0,837	0,0013	0,125	0,000

TQ 3.30

SISTEMA TERNARIO

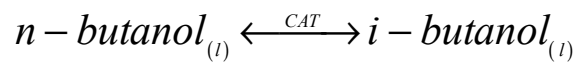
El sistema NH_4NO_3 - AgNO_3 - H_2O a 30°C puede describirse resumidamente mediante la siguiente información:

- 1) No hay formación de hidratos.
 - 2) Existe la sal doble $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$.
 - 3) Las solubilidades de los nitratos de amonio y de plata en agua son, respectivamente, de 70 y 73 % en peso.
 - 4) La solubilidad mutua de la sal doble y del nitrato de amonio en agua implica fracciones en peso de 0,523 de NH_4NO_3 y 0,298 de AgNO_3 .
 - 5) La solubilidad mutua de la sal doble y del nitrato de plata significa fracciones en peso de 0,232 de NH_4NO_3 y 0,587 de AgNO_3 .
 - 6) La máxima proporción de agua que pueden contener las soluciones saturadas en la sal doble es de 20,2 % en peso y se produce cuando el contenido de nitrato de plata es de 42,6 %.
-
- a) Se dispone de una solución saturada en sal doble y nitrato de amonio. Describir lo que ocurre en las siguientes situaciones alternativas: se agrega agua; se agrega nitrato de amonio sólido; se adiciona sal doble en estado sólido; se mezcla con nitrato de plata sólido.
 - b) Al evaporar isotérmicamente a 30°C una solución que contiene 6,6 % de nitrato de amonio y 14,0 % de nitrato de plata (en peso), describir lo que ocurre gradualmente, suponiendo que se va alcanzando el equilibrio.
 - c) Si un sistema contiene 25 % en peso de agua, se puede asegurar o no que habría una sola fase?
 - d) Describir lo que ocurre al mezclar 4 gr. de nitrato de amonio con 15 gr. de nitrato de plata y 1 gr. de agua, una vez alcanzado el equilibrio a 30°C . Que material puro debería agregarse para poder conseguir la formación de cristales de sal doble?

TQ 4.1

REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

La siguiente reacción de isomerización se produce a 40 °C y a una presión tal que el sistema se encuentra también en equilibrio líquido-vapor:



Calcular la P_T y las composiciones de cada fase en esas condiciones.

DATOS: $P^{\circ}_{i-but} (40\text{ °C}) = 29,48\text{ mmHg}$ $P^{\circ}_{n-but} (40\text{ °C}) = 19,13\text{ mmHg}$

- Para la mezcla i-butanol (1) - n-butanol (2) se cumplen las siguientes ecuaciones de correlación:

$$\ln \gamma_1 = A_1 x_2^2 + B_1 x_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = A_2 x_1^2 + B_2 x_1^3$$

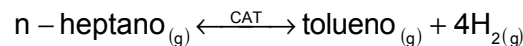
$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1.2382 \quad (40\text{ °C})$$

$$\left[\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} - \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} \right] = -0.098 \quad (40\text{ °C})$$

TQ 4.2

REACCION QUÍMICA - DISTRIBUCION

En un reactor se produce la siguiente reacción a 15 atm y 700 K:

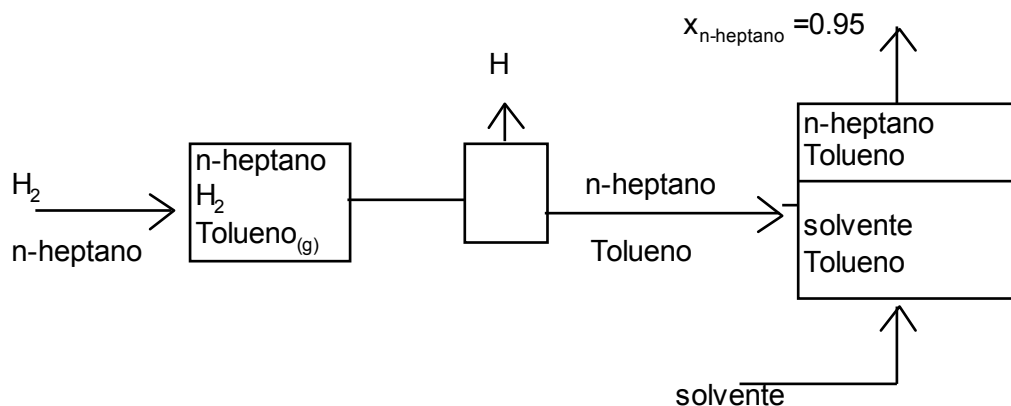


partiendo de H_2 y heptano con $\frac{n^{\circ}_{hidrogeno}}{n^{\circ}_{heptano}} = 4$

Luego de alcanzado el equilibrio se enfría a 25 °C y se separa solamente el H_2 , quedando una mezcla líquida de n-heptano y tolueno.

Para extraer el tolueno se usa un solvente de PM = 150,17 g/mol, en el que no se disuelve el heptano.

Calcular que cantidad de solvente se debe agregar por Kg de la mezcla líquida, para obtener la solución de heptano purificada con $x_{n-heptano} = 0,95$.



DATOS:

- $\Delta C_p \cong 0$

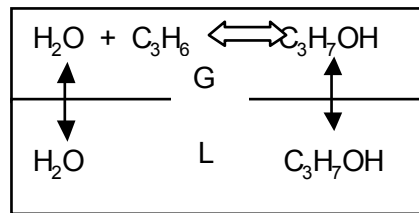
- Sistema n-heptano - tolueno (25°C): $\gamma^{\infty}_{n-heptano} = 1.4388$ $\gamma^{\infty}_{Tolueno} = 1.3830$

- Sistema solvente - tolueno (25°C): $\gamma^{\infty}_{Tolueno} = 4.414$ $\gamma^{\infty}_{solvente} = 39.47$

- Usar la ecuación de Margules de 2 constantes para calcular γ_i .

TQ 4.3**REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Determinar la composición de equilibrio del siguiente sistema reaccionante a la temperatura de 90 °C y P = 10 atm:

**DATOS:**

- Equilibrio L-V $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1) - H_2O (2) a P = 1 atm:

T (°C)	x_1	y_1
88.95	0.1018	0.35
87.81	0.4810	0.45
88.18	0.6211	0.50
95.53	0.9611	0.90

$$- c_{p_{\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})}} = 3.253 + 4.512 * 10^{-2} T + 1.374 * 10^{-5} T^2 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right)$$

$$- c_{p_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{g})}} = -1.307 + 9.235 * 10^{-2} T + 5.8 * 10^{-5} T^2 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right)$$

Explicar criterios, suposiciones y aproximaciones que se realicen.

TQ 4.4**REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Calcular la temperatura y composición de la primer gota de líquido condensado a 1 atm de una mezcla gaseosa de CO , H_2 , CH_3OH y H_2O cuya composición es idéntica a la de salida de un reactor de síntesis de metanol que opera a 200 °C y 200 atm, el cual es alimentado por una mezcla gaseosa de la siguiente composición: $y_{\text{CO}} = 0.4$ $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$

DATOS:

- Reacción de síntesis: $\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$

$$- \ln K = 22.05 + \frac{9065.5}{T} - 7.78 \ln T + 5.4 * 10^{-3} T$$

$$- K_\gamma = 0.313$$

- Solución binaria líquida metanol (1) - agua (2): $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \left. \frac{\partial g^{\text{exc}}}{\partial x_1} \right)_{70^\circ\text{C}} = -0.6308$

- Sistema correlacionado por Van Laar (considerar A_1 y A_2 no función de T).

- Equilibrio líquido - vapor 1-2 a 70 °C:

x_1	p_1 (mm Hg)
0.01	22.61
0.04	90.45
0.07	158.29
0.09	203.52

TQ 4.5

REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Una mezcla gaseosa de A y C es calentada a 500 °C en presencia de un catalizador adecuado, produciéndose las siguientes reacciones:



Alcanzado el equilibrio y retirado el catalizador, se procede a enfriar la mezcla hasta la aparición de la primera gota de líquido. Determinar la composición de la gota y la temperatura de equilibrio.

DATOS:

- $P_T = 1 \text{ atm}$.
- B y D son gases incondensables.
- $\frac{n_A^\circ}{n_C^\circ} = 3$
- Sistema binario A-C (1 atm):

x_A	y_A	$T \text{ }^\circ\text{C}$
0.05	0.195	78.10
0.10	0.337	74.70
0.35	0.683	63.80
0.50	0.777	60.25

- Constantes de Antoine:

Compuesto	a	b	c
A	7.0245	1163.0	224.0
C	6.6004	813.05	132.93

TQ 4.6

REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

En un recipiente cerrado de 45 litros de capacidad se tiene el siguiente sistema en equilibrio a 55 °C y presión baja:

HCOOCH_3 : formiato de metilo

HCONH_2 : formamida

HCOOCH_3	G
CH_3OH NH_3	
HCONH_2	L
CH_3OH	

produciéndose la siguiente reacción:



Hallar la energía libre de formación de la formamida líquida a 25 °C y 1 atm.

DATOS:

- $n_T^G = 1.45$ (n° de moles totales en fase gas en el equilibrio)

$$\frac{y_{\text{HCOOCH}_3}}{y_{\text{NH}_3}} = 2.4$$

$$- V^L (\text{lt}) = 9.284 \left(\frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{0.893} + \frac{x_{\text{HCONH}_2}}{1.028} \right)$$

$$h_0^0 \text{ formamida(l)} = -47.23 \text{ kcal/mol}$$

- $g_m^l = -314.28 \text{ cal/mol}$ (energía libre de la mezcla líquida a la composición del equilibrio)

- Δc_p de la reacción química $\cong 0$

- Coeficientes de actividad (ERSP-EC x):

x_F	γ_F
0.005	1.7810
0.011	1.7782
0.017	1.7760
0.027	1.7736
0.035	1.7724

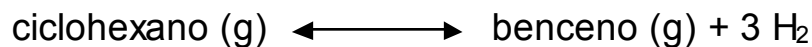
x_M	γ_M
0.0080	2.6322
0.0130	2.6296
0.0205	2.6270
0.0320	2.6246

- Sistema correlacionado por la ecuación de Van Laar

TQ 4.7

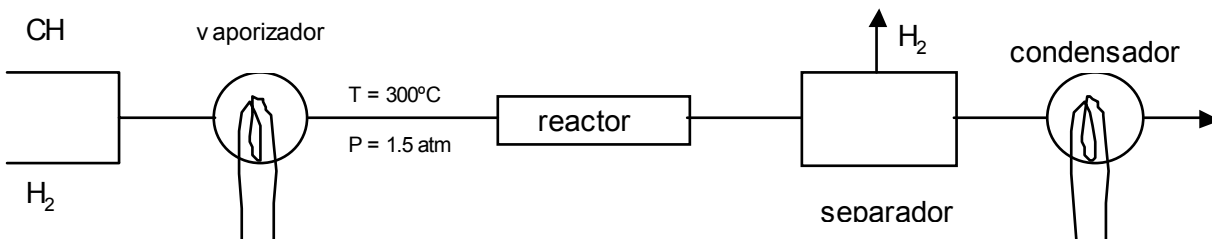
REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Un reactor es alimentado con un caudal de 36 l/h de H_2 (g) a 25 °C y 1.5 atm y un caudal de ciclohexano de 4.67 g/h, produciéndose la siguiente reacción a 300 °C y 1.5 atm:



a) Calcular la conversión de equilibrio

b) Calcular la temperatura a la cual se completa la condensación de la mezcla a 1.5 atm.



DATOS:

- La solución de ciclohexano-benceno es correlacionada por la ecuación de Margules de 1 constante (la solución es regular).

x_B	Δh_m (cal/mol)
0.1	64.7
0.2	115.0
0.3	151.7
0.4	172.5
0.5	179.8

$$- c_{p\text{CH(g)}} = -13.035 + 0.1461T \text{ (cal/mol K)}$$

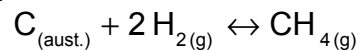
$$- c_{p\text{B(g)}} = -8.107 + 0.1133T \text{ (cal/mol K)}$$

TQ 4.8**REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO**

A partir de los siguientes datos a 1000 °C:

$p_{CH_4}/(p_{H_2})^2$	x_C
0.00153	0.01522
0.00157	0.01554
0.00258	0.02438
0.00312	0.02871
0.00365	0.03305
0.00457	0.03962
0.00514	0.04377

a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción de decarburización de un acero austenítico:



Justifique el estado de referencia adoptado para el potencial químico del carbono.

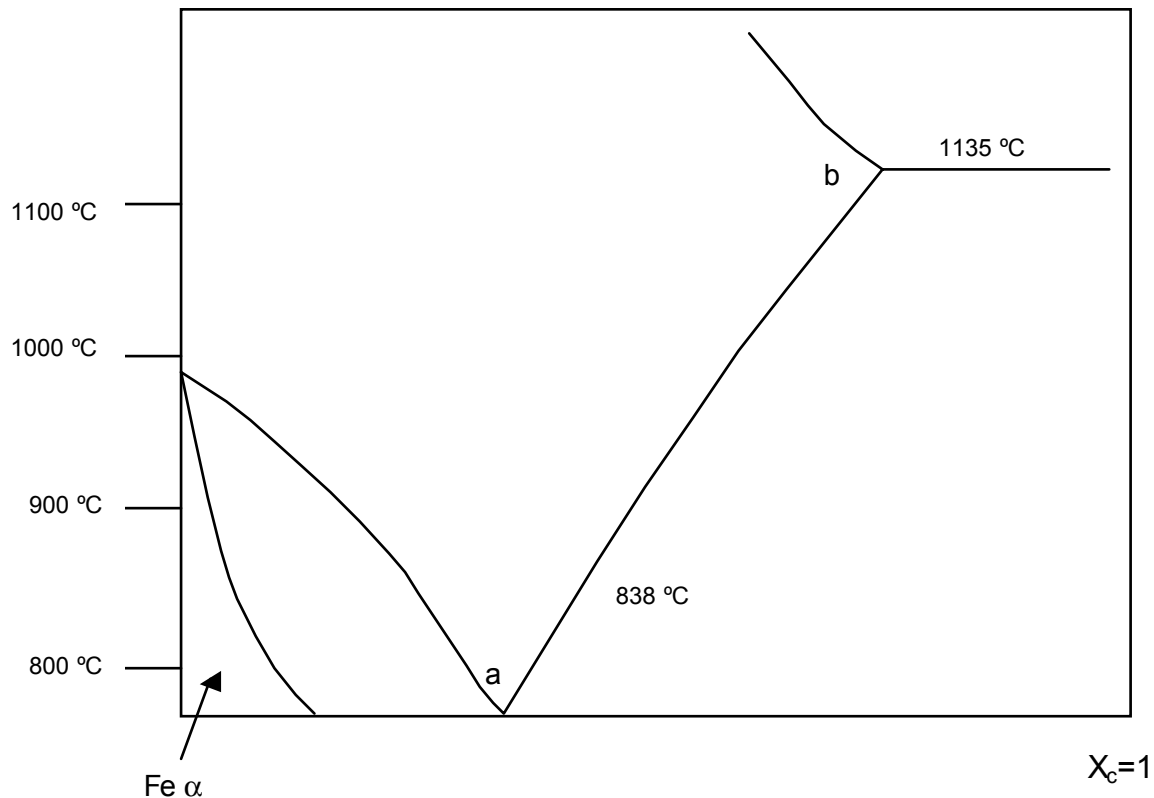
b) Sabiendo además que sobre la línea a-b se conoce:

$$a_{C(838\text{ °C})}^0 = 0.631$$

$$a_{C(1135\text{ °C})}^0 = 0.151$$

Calcule la solubilidad del grafito en austenita x_C^{sat} a 1000 °C.

c) Determine el coeficiente de actividad γ_{Fe} en la solución saturada de grafito a 1000 °C.

DIAGRAMA Fe - C

TQ 4.9**REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR**

Se han realizado mediciones de presión de vapor de Mg sobre la solución líquida de Mg - Cu a distintas temperaturas y composiciones, encontrándose que la misma puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\log P_{Mg} = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (\text{K}) \quad \text{kPa}$$

donde α y β dependen de la composición según:

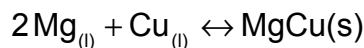
x_{Mg}	α	β
0.765	6.93	-6906
0.800	6.9476	-6897
0.900	6.9608	-6841
0.940	6.9796	-6838
1	6.9900	-6818

a) Demuestre que el sistema cumple con la siguiente expresión:

$$\frac{g_e}{RT} = Ax_1x_2$$

y calcule el valor de A a 1100 K

b) Para una dada temperatura la solución líquida ($0.85 > x_{Mg} > 0.78$) está en equilibrio con una fase sólida intermetálica de acuerdo con:



$$\Delta G^0 = -5958.725 \text{ cal/mol (750 K)}$$

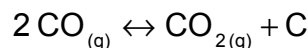
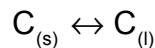
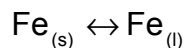
Determine la composición de la fase líquida en equilibrio a 750 K, sabiendo que $A = -2.6306$ a esa temperatura.

c) Demuestre que $\bar{q}_{Mg} = (\bar{h} - h^0)_{Mg}$ no es función de la temperatura y calcule el valor del mismo para $x_{Mg} = 0.9$

$$P_A = 1.033 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$$

TQ 4.10**REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO**

A 1200 °C y 1 atm se tienen los siguientes equilibrios:



Se desea conocer:

a) $\mu_{C(s)}^0$ potencial químico del C en la solución sólida en el estado tipo (ERSI - ECFM)

b) Una expresión del tipo $\ln \gamma_{Fe(s)} = f(x_{Fe})$ (ERSP - ECFM)

c) El valor de la constante A de la siguiente expresión:

$$\log \gamma_{C(l)} = -Ax_{Fe(l)}^2$$

d) La relación:

$$\frac{f_{C(l)}^0}{f_{C(s)}^0}$$

DATOS: a T=1200 °C

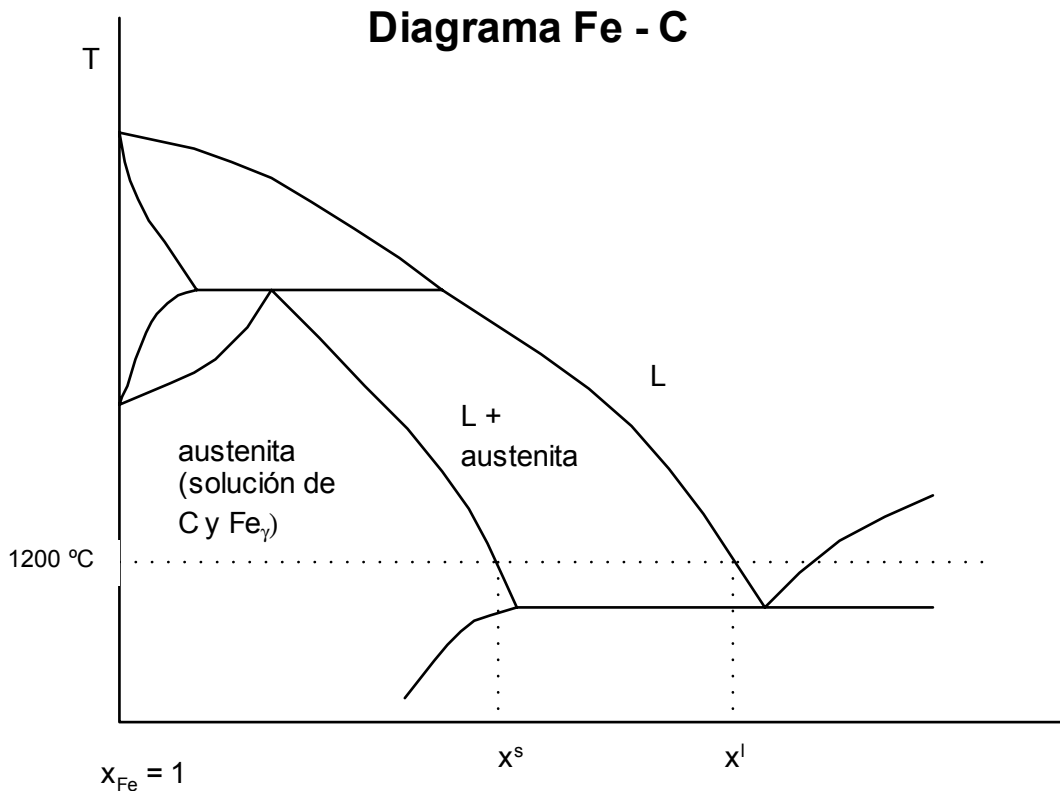
$$x_{Fe(l)} = 0.844 \quad \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 176.44 \text{ atm} \quad x_{C(s)} = 0.078$$

$$g_{Fe(l)}^0 = -12.3 \text{ kcal/mol} \quad g_{Fe(s)}^0 = -13.06 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln a_{C(s)}^0 = \ln \frac{x_{C(s)}}{x_{Fe(s)}} + 6.6 \frac{x_{C(s)}}{x_{Fe(s)}} \quad (\text{válido para } W_C \leq 3\%)$$

$W_C = \%$ en peso

Dato adicional:



TQ 4.11

REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR - EQUILIBRIO OSMÓTICO

En el sistema representado en la figura, el recipiente **I** se encuentra separado del recinto **II** por medio de una membrana permeable únicamente al agua.

En el recipiente **I** se produce la reacción: $H_2O_{(g)} + C_2H_{4(g)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(g)}$

a) Calcular la presión necesaria a aplicar (P) para que en el recipiente **I** se cumpla:

$$\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 3$$

b) ¿Qué sucederá con la relación $\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}}$ si P es mayor que la calculada en el punto a)?

DATOS:

Temperatura : 50 °C $\Delta h_1 = 50 \text{ cm}$ $\Delta h_2 = 30 \text{ cm}$

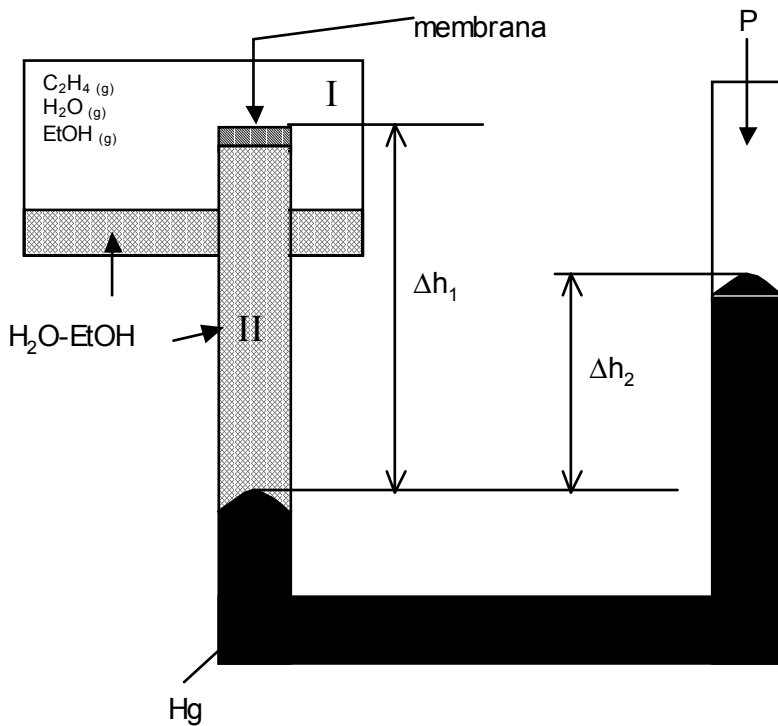
$\rho_{\text{H}_2\text{O}(50^\circ\text{C})} = 0.9848 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{Hg}(50^\circ\text{C})} = 13.5 \text{ g/cm}^3$

Fracción molar del agua en II : $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.93$

$$\bar{q}_{\text{H}_2\text{O en EtOH}}^\infty = \bar{q}_{\text{EtOH en H}_2\text{O}}^\infty = 0$$

La solubilidad del etileno en la fase líquida es despreciable.

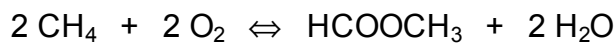
Suponer Δc_p de la reacción como despreciable.



TQ 4.12

REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Al poner en contacto CH_4 con exceso de O_2 , en presencia de un catalizador adecuado, se produce la siguiente reacción en fase gaseosa a 50 °C:



El sistema se encuentra en equilibrio líquido-vapor, siendo la presión total de 2 atm y la fracción molar del O_2 en fase gaseosa ($y_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$) igual a 0,85.

- Calcular las constantes a, b y c de la ecuación de g_{ex} .
- Calcular las composiciones de las fases líquida y vapor.

DATOS:

- $g_{ex}^{líquido} = a \cdot x_e + b \cdot x_e^2 - c \cdot x_e^3$ (x_e = fracción molar del formiato de metilo en la fase líquida)
- $\ln \gamma_{H_2O}^\infty = -3 \cdot 10^{-3}$ $\ln \gamma_e^\infty = 0,59$

TQ 4.13**REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Los gases A y B reaccionan solo en presencia de un catalizador, produciendo C y D de acuerdo a los siguientes equilibrios:



Se realizó una experiencia en la cual inicialmente solo A y B estaban presentes en una relación de $n_A^0/n_B^0 = 0,5$ y el sistema alcanzó el equilibrio a $400^\circ C$ y 1 atm . Luego se retiró el catalizador y se enfrió a $P_T = 1 \text{ atm}$.

Calcular la temperatura y la composición de equilibrio a la cual aparecerá la primera gota de líquido a $P_T = 1 \text{ atm}$.

DATOS:

- B y C son incondensables.
- Constantes de Antoine:

Compuesto	a	b	c
A	7,60093	1660,65	271,689
D	6,6105	1235,48	188,647

- $\gamma_D^\infty = 1,12337$

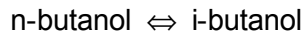
- Del equilibrio líquido-vapor para el sistema A-D a 600 mmHg se obtuvo:

X_A	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
P_A/P_A^0	$1,0826 \cdot 10^{-2}$	$2,161 \cdot 10^{-2}$	$3,243 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$	$10,71 \cdot 10^{-2}$

- El sistema binario A-D es correlacionado con las ecuaciones de Wilson.
- Suponer que las constantes de las ecuaciones de Wilson, Λ_{AD} y Λ_{DA} , no dependen de T y P.

TQ 4.14**REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

En un recipiente cerrado, previamente evacuado, de volumen $V = 1 \text{ litro}$, se colocaron $4,48 \cdot 10^{-3}$ moles de n-butanol gaseoso. En estas condiciones ocurre la reacción:



Se enfrió el recipiente hasta el punto de rocío. Calcular la temperatura, presión total y composiciones de ambas fases en dicho punto.

DATOS:

- La fase líquida se comporta como una solución regular, siendo aplicable la ecuación de Margules de una constante.
- A $T = 30^\circ C$ el sistema está en equilibrio, siendo la composición $x_{i\text{-butanol}} = 0,1252$.
- $\ln P_{i\text{-butanol}}^0 (\text{mm Hg}) = 21,695 - 5715,077/T(K)$
- $\ln P_{n\text{-butanol}}^0 (\text{mm Hg}) = 19,562 - 5260,165/T(K)$
- $70^\circ C \leq T \leq 80^\circ C$

SOLUCIONES ELECTROLITICAS

**SE1: DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.
EQUILIBRIO QUIMICO.
CONDUCTIVIDAD Y TRANSPORTE.**

SE2: PILAS.

SE 1.1

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Calcular la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de los iones presentes en cada solución (Considerar volúmenes aditivos y el término a.B de la ecuación de Debye-Huckel = 1).

- La solución se forma con 5 ml de una solución 10^{-3} molar de KCl y 3 ml de una solución 10^{-3} molar de KNO_3 a $25^\circ C$.
- Se mezclaron 10 ml de una solución 10^{-2} molar de H_2SO_4 con 10 ml de una solución 10^{-2} molar de $KNaSO_4$ a $45^\circ C$ (suponer que el ácido sulfúrico está totalmente disociado).
- Se disolvió en 750 ml de metanol, 0,206 g de $Al_2(SO_4)_3$ a $25^\circ C$.

SE 1.2

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular el pH de una solución de Na_3AsO_4 10^{-3} M a $25^\circ C$.

DATOS:

Constantes de disociación del H_3AsO_4 : $K_1 = 5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 4 \times 10^{-5}$ $K_3 = 6 \times 10^{-10}$

SE 1.3

EQUILIBRIO QUÍMICO

Calcular la solubilidad del $PbCl_2$ en los siguientes casos:

- en agua pura.
- en solución de $NaNO_3$ 0,1 N.
- en solución de KCl 0,1 N.

DATO: $K_{ps} (20^\circ C) = 1,7 \times 10^{-5}$

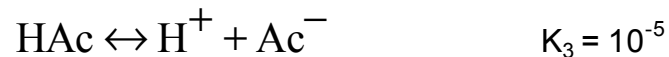
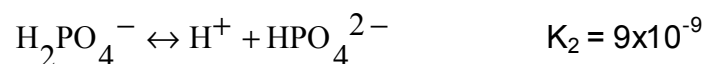
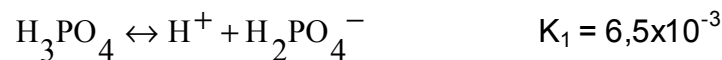
SE 1.4

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular el pH y la composición de equilibrio que resultan de mezclar 10^{-4} moles de NaH_2PO_4 , 10^{-4} moles de NaAc y 10^{-3} moles de NaCl con agua a $25^\circ C$, hasta obtener 1 litro de solución.

DATOS:

Considerar que se verifican los siguientes equilibrios:



SE 1.5

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular la composición de equilibrio que resulta de saturar con $SO_2(g)$ una solución acuosa 10^{-3} M de $NaHSO_3$ ($P_{SO_2} = 0,4$ atm.)

DATOS: Se determinó la variación de la concentración total de SO_2 en agua, a diferentes P_{SO_2} en presencia de un electrolito inerte de concentración tal que se cumpla que $\gamma_{\pm}^{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1$

\bar{P}_{SO_2}	C_{SO_2}
0.0104	0.0271
0.0450	0.0854
0.0971	0.1664
0.1790	0.2873
0.3330	0.5014

Usar todos los datos. Suponer despreciable la disociación de HSO_3^- .

SE1.6

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Se ponen en contacto 100 ml de agua que contiene 6 gr de ácido benzoico (BH) y 0,51 moles de cafeína (C) con 100 ml de solvente orgánico (SO), en el que no se disuelve la cafeína y en el que el ácido benzoico existe solo como dímero $(\text{BH})_2$. La cafeína en agua forma un complejo con el ácido benzoico:



Luego de alcanzado el equilibrio, se separa la fase orgánica y se pone en contacto con 100 ml de agua pura. El pH de la fase acuosa en el equilibrio es 2,97 y la cantidad total de BH (en ambas fases y bajos todas las formas) es $1,45 \times 10^{-2}$ moles.

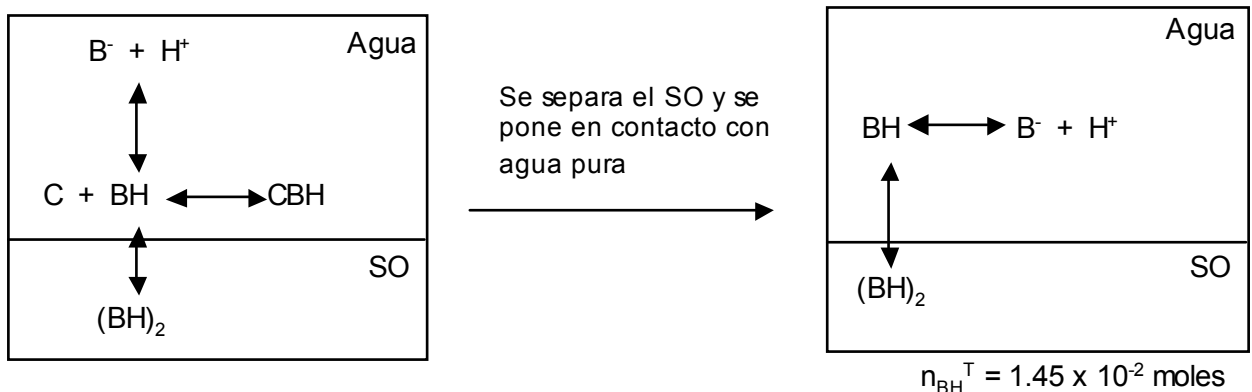
Calcular:

- a) La constante del equilibrio, tomando ERSI - EC molaridad: $2\text{BH}_{(aq)} \leftrightarrow (\text{BH})_2^{(so)}$
- b) La constante del equilibrio, tomando ERSI - EC molaridad: $C + \text{BH} \leftrightarrow \text{CBH}$

DATOS:



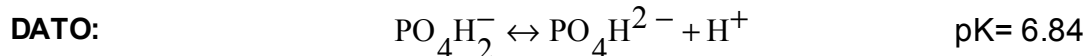
- Suponer comportamiento ideal de especies moleculares.
- Suponer volúmenes de soluciones iguales a volúmenes de solventes.



SE 1.7

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

- a) Calcular las concentraciones de Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 que deben utilizarse para preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 7,3$ con una fuerza iónica de 10^{-2} .
- b) Calcular el pH resultante cuando a 1 litro de la solución anterior se le agregan 10^{-3} moles de HCl .



SE 1.8

EQUILIBRIO QUÍMICO

Calcular las concentraciones en el equilibrio de una solución saturada de SO_2 a 25°C .

DATOS:

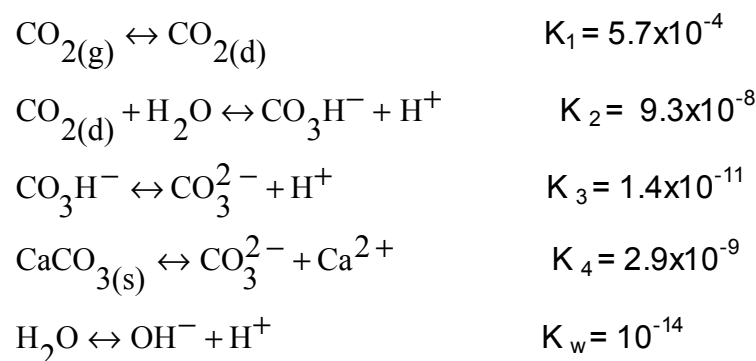
- Solubilidad del $\text{SO}_2 = 9,41 \text{ g}/100 \text{ g}$ de H_2O
- $\text{SO}_{2(d)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$ $K = 1.2 \times 10^{-2}$

SE1.9

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular la composición de equilibrio cuando se satura con CaCO_3 una solución acuosa de CO_2 con $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ a 25°C .

DATOS:



SE 1.10

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

Calcular la composición de todas las especies en equilibrio presentes en una solución acuosa que contiene: $[\text{Acido benzoico}] = 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Benzoato de sodio}] = 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Cloruro de sodio}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, usando todos los datos que se proporcionan ($T = 25^\circ\text{C}$).

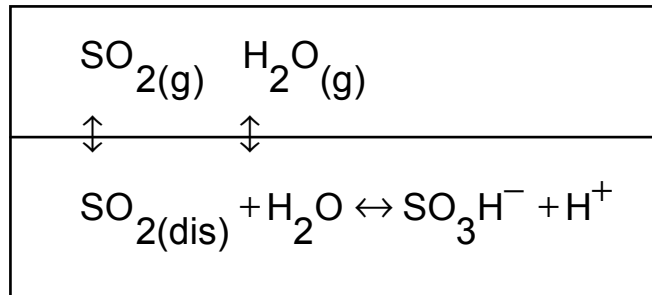
DATOS:

- Conductividad equivalente de soluciones acuosas de ácido benzoico a 25°C :

$C_B^0 \times 10^3$	$\Lambda_{\text{exp}} [\text{cm}^2 / \Omega\text{eq}]$
0.095887	209.32
0.191120	166.03
0.26281	147.66
0.38101	127.85
0.75122	96.679

SE 1.11**EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD**

El estudio experimental del sistema $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$



permitió acceder, a una T y P determinada, a la siguiente información:

$\bar{P}_{\text{SO}_2} \times 10^3 [\text{atm}]$	$m_{\text{SO}_2}^\circ \times 10^3$
0.27	2.484
1.20	6.203
2.29	9.546

	$\kappa/m_i^\circ (\text{cm}^2/\Omega \text{ mol})$			
$m_i^\circ \times 10^2$	HNa SO_3	HCl	NaCl	$\text{SO}_2(\text{dis})$
0.5	96.7	414.7	121.1	290.0
1.0	95.2	411.5	119.1	257.0
1.5	94.0	409.1	117.6	235.5

- La disociación del SO_3H es despreciable.

- Usar exclusivamente los datos proporcionados, sin recurrir a otra fuente de información.

a) Determinar lo más exactamente posible, y usando todos los datos, la constante de Henry (K_H) del SO_2 de H_2O .

b) Determinar si la actividad del agua en dicho sistema se puede aproximar a la unidad. Justifique matemáticamente la respuesta.

SE 1.12**EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD**

A partir de mediciones de conductividades equivalentes de soluciones de ácido acético se obtuvo la siguiente información:

$\Lambda = \kappa/N^\circ$	C (mol/l)
210.32	0.00002801
127.71	0.00011135
98.47	0.00021844
48.13	0.0010283
32.21	0.0024140
16.367	0.0098421
11.567	0.0200000

Estimar la conductividad equivalente a dilución infinita y la constante de disociación del ácido acético. Comparar con los valores tabulados.

RESULTADOS: $\Lambda_0 = 116,07$ $K_d = 5,17 \times 10^{-5}$

SE 1.13 EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

Haciendo uso de la ecuación de Onsager, estimar la constante de equilibrio de la disociación del ácido acético sabiendo que a 25 °C y $C^{\circ}_{\text{HAc}} = 0,02 \text{ M}$, la conductividad equivalente experimental es $\Lambda = \kappa/C = 11,567$.

RESULTADOS: $\gamma_{\pm}^{\circ} = 0,9723$ $K_d = 1,79 \times 10^{-5}$

SE 1.14 EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

Para una solución de $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{La}$ (hexacianocobaltato de lantano), se tienen los siguientes datos experimentales de conductividad equivalente en función de la concentración a 25 °C.

$N^{\circ} [eq/l]$	$\Lambda_{\text{exp}} [cm^2 / \Omega eq] \equiv \kappa / N^{\circ}$
7.196×10^{-4}	103.6
5.479×10^{-4}	109.8

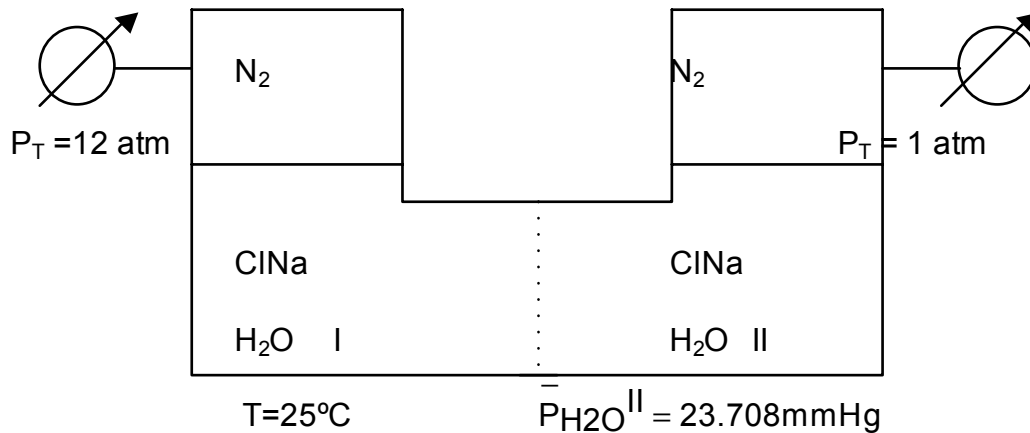
Determinar el valor exacto de la constante del siguiente equilibrio:



DATO: $\Lambda_o [\text{Co}(\text{CN})_6]\text{La} = 168,5 \text{ cm}^2/\Omega \text{ eq}$.

SE 1.15 PRESION OSMÓTICA - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

En el siguiente dispositivo se tienen dos soluciones de ClNa separadas por una membrana semipermeable al agua:



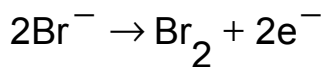
Si se mezcla un volumen de la solución I con 1 volumen de la II y 10 volúmenes de agua, ¿Cuál será la conductividad específica de la solución resultante?

SE 1.16 NÚMERO DE TRANSPORTE

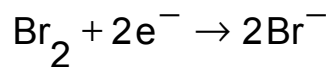
Calcular el N° de transporte del Br^- y Na^+ en una solución de NaBr , que además contenía Br_2 . Después de la electrólisis, en un dispositivo Hittorf, el compartimento anódico contenía 100 grs. de H_2O , 0,11 moles de Br_2 y 0,092 moles de NaBr , y el compartimento catódico, 100 grs de H_2O , 0,09

moles de Br_2 y 0,108 moles de NaBr. No se produjeron pérdidas de Br_2 de la solución. La concentración de Br_2 siempre fue menor que la de saturación. Se usaron electrodos de Pt. Reacciones que ocurren:

ÁNODO



CÁTODO



SE 1.17

NÚMERO DE TRANSPORTE

Calcular el número de transporte del ion Cl^- en una solución de CaCl_2 1×10^{-3} M.

SE 1.18

CONDUCTIVIDAD

Determinar la solubilidad del PbCl_2 a 25°C sabiendo que la conductividad específica de la solución es igual a $2.976 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

SE 1.19

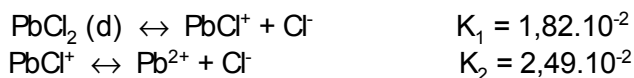
NUMERO DE TRANSPORTE - HITTORF

Se electrolizó una solución con 185,2 gr de CsCl/1000 gr de agua, con un ánodo de plata y un cátodo de AgCl, en un aparato de Hittorf. En un coulombímetro de plata en serie con el dispositivo se depositaron 5,48 gr de plata durante el periodo de electrólisis. Al finalizar, la porción catódica en el aparato de Hittorf pesaba 117,22 gr y contenía 21,88 gr de CsCl. Calcular el número de transporte del ión Cesio en esta solución.

SE 1.20

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

Calcular los gramos de PbCl_2 utilizados para preparar 200 ml de una solución cuya conductividad específica es $1,13 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$ y donde ocurren los siguientes equilibrios a 25°C :



DATOS: Considerar $\lambda_i = \lambda_i^0$; $\lambda_{\text{PbCl}^+}^0 = 40,4 \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq}^{-1}$.

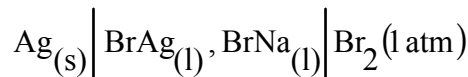
SE 2.1

TERMODINAMICA QUÍMICA - PILAS

Los siguientes resultados se obtuvieron estudiando el sistema formado por las sales fundidas: AgBr - NaBr a 550 °C y 600 °C:

X_{BrAg}	$\mu_{\text{BrAg}} - g_{\text{BrAg}}^{\circ}$ [cal/mol]	
	550 °C	600 °C
1	0	0
0.7486	-407.3	-436
0.6045	-659.13	-709.14
0.5130	-842.8	-909.14

- a) En este rango de concentraciones la solución tiene un comportamiento que la incluye dentro del grupo de soluciones atérmicas o regulares. Indique a cuál de estos grupos pertenece y explique el porqué.
- b) Con una solución de dichas sales, de concentración molal de NaBr 1,34 m, se formó la siguiente pila a 560 °C.

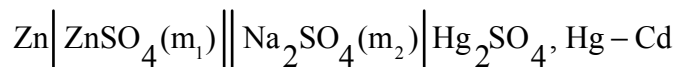


Calcule su fem.

SE 2.2

PILAS QUÍMICAS - ELECTRODOS DE AMALGAMA

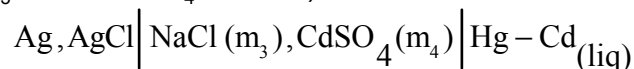
Se desea conocer la fem de la siguiente pila a 25 °C:



Siendo: $m_1 = 0.015$; $m_2 = 0.02$; $X_{\text{Cd}} = 0.11$

DATOS:

- Para la siguiente pila ($m_3 = 5 \times 10^{-3}$; $m_4 = 7 \times 10^{-3}$):



se tienen los siguientes datos a 25 °C:

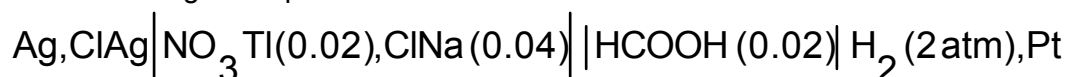
X_{Cd}	E
0.01	-1.0029
0.05	-1.0273
0.07	-1.0335
0.1	-1.0409
0.15	-1.0509

- La amalgama Hg-Cd es líquida.

SE 2.3

PILAS QUÍMICAS - EQUILIBRIO QUIMICO

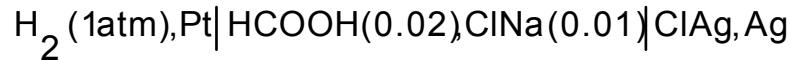
Calcular la fem de la siguiente pila a 25 °C:



DATOS:

- Conductividad equivalente del CITI en la solución saturada (25°): $\Lambda = 139,97$.

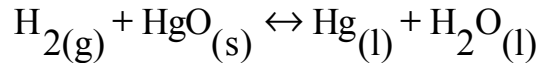
- La fem de la siguiente pila a 25°C es E = 0,505 V:



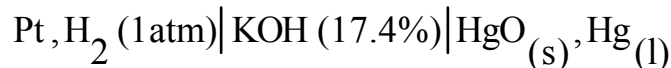
- El ácido fórmico es débil.

SE 2.4 PILA QUÍMICA - VARIACION CON TEMP. - DESCENSO CRIOSCOPICO

a) Para el siguiente proceso:



se desea conocer el Δh° utilizando los valores de la fem de la pila (Δh° no es función de la temperatura):



$$E_p = 0.862 \text{ V a } T = 21.8^\circ \text{C} \quad ; \quad E_p = 0.868 \text{ V a } T = 11.7^\circ \text{C}$$

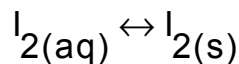
Además para soluciones de KOH al 17.4% se conoce:

$$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 13.858 \text{ mmHg} [21.8^\circ \text{C}] \quad \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 7.063 \text{ mmHg} [11.7^\circ \text{C}]$$

b) Para estimar el descenso crioscópico producido en una solución al 15% de NaOH se reemplazó la solución de la pila anterior por esta última y se enfrió lentamente hasta la aparición de cristales de H_2O . En este momento el valor de la fem fue de: $E_p = 0.881 \text{ V}$. Indique el valor de la temperatura en ese instante.

SE 2.5 PILAS QUÍMICAS

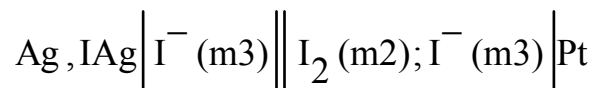
Determinar el cambio de energía libre tipo del proceso:



a 25 °C tomando para el I_2 (aq.) ERSI, escala de concentración molalidad.

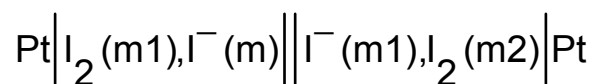
Utilizar en el cálculo los siguientes datos:

PILA I:



$$E_{pI} = 0,8143 \text{ V} \quad ; \quad m_2 = 0,05 \quad ; \quad m_3 = 0,008$$

PILA II:

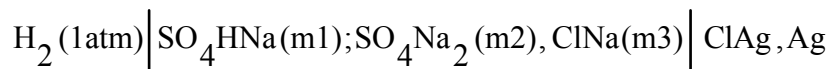


$$E_{pII} = 0,148 \text{ V} \quad ; \quad m = 0,08 \quad ; \quad m_1 = 0,01$$

Las concentraciones son las iniciales.

SE 2.6 PILAS QUÍMICAS

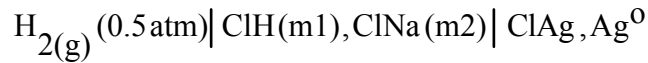
1) Con los datos obtenidos de la siguiente pila, determinar la segunda constante de disociación del H_2SO_4^- .



Suponer para la primera constante de disociación, equilibrio totalmente desplazado hacia los productos.

$$m_1 = m_3 = 0,001957 \text{ mol/l} \quad ; \quad m_2 = 0,001968 \text{ mol/l} \quad ; \quad E_p (25^\circ\text{C}) = 0,55374 \text{ V}$$

2) Determinar la fem de la siguiente pila a 40°C:



$$m_1 = m_2 = 0,00025 \text{ mol/l}$$

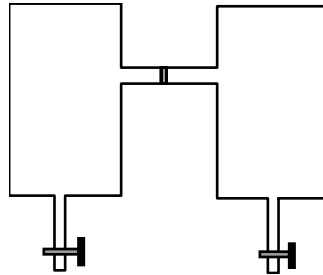
$$\bar{h}_{\text{ClH}}^\infty = -39850 \text{ cal/mol}$$

Suponer $\Delta C_p = 0$ para la reacción de la pila.

SE 2.7

ELECTROLISIS - PILA QUÍMICA

Se efectúa la electrólisis de una solución de AgNO_3 0,03 m, en un recipiente provisto de una membrana porosa con ánodo de platino y cátodo de Ag. El esquema del aparato es el siguiente:



Ambos compartimentos tienen el mismo volumen: 100 ml.

La cantidad de corriente que circuló es: $2 \times 10^4 \text{ F}$.

Se desea saber al término de la electrólisis cuál es la fem de la pila formada si se hace burbujear H_2 a 1 atm a través del electrodo de Pt.

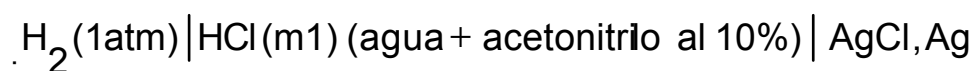
NOTA:

- 1) Durante la electrólisis se verificó desprendimiento de O_2 .
- 2) Suponer que con la variación de concentración que se produce durante la electrólisis no varía el número de transporte.

SE 2.8

PILA QUÍMICA - CAMBIO DE SOLVENTE

a) Se ha obtenido el valor del potencial de la pila siguiente para una serie de concentraciones a 298,15 K:



m_1 [mol/Kg]	E_p [mV]
0.10211	337.71
0.10635	335.60
0.1108	333.47

Determine el valor de E° .

b) Trabajando con la misma pila anterior se obtuvo el valor de E° a dos temperaturas diferentes:

T [K]	E° [mV]
278.15	231.85
268.15	241.85

- A partir de estos datos calcule E°_{298K} y compare con el valor de a).
 c) Obtenga el valor de ΔG° y ΔH° a 298,15 K para el siguiente proceso:



Tomando ERSI, Ecm.

DATOS:

- El coeficiente de actividad $\gamma_{\pm}^{o'}$ del HCl disuelto en una solución de agua y acetonitrilo al 10% correlaciona con la siguiente ecuación polinómica para $\mu > 0,1$:

$$\text{Log } \gamma_{\pm}^{o'} = \frac{-A \left| z^- \right| \left| z^+ \right| \mu^{0.5}}{1 + a B \mu^{0.5}} + C m_1$$

- Densidad del solvente = 0,98138 g/ml.
- Constante dieléctrica = 74,88.
- El producto a.B de la ecuación de D-H es igual a 1,5819.

SE 2.9 PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA - EQ. QUIMICO

Dadas las pilas a 25 °C:

- 1) Na-Hg (x) / NaAc (0.09 m) / AgAc (s), Ag (s)
- 2) Na-Hg (x) / Na₂SO₄ (m) / Hg₂SO₄ (s), Hg (l)

Evaluar el potencial de equilibrio de la pila (1) sabiendo que para la pila (2) se tiene:

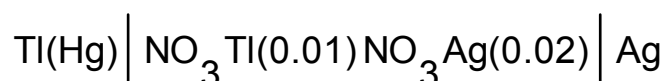
m	E/V
0.0005	2.658
0.001	2.633
0.005	2.577
0.01	2.554
0.05	2.511
0.1	2.498

DATOS:

- Kps del AgAc_(s) > 10⁻³.
- Despreciar la hidrólisis de los iones Ac⁻ y SO₄⁻², respectivamente.

SE 2.10 PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA

La fem de la siguiente pila es E = 1.2139 V a 25°C:



En el ánodo se encuentran en equilibrio 2 fases: una sólida y una líquida, ambas formadas por Tl y Hg. Se obtuvieron estas fases preparando una mezcla de composición global $X_{Tl} = 0.60$.

CALCULAR:

1) La composición de cada una de las fases.

2) El cambio de energía libre tipo para el proceso: $Tl^0(s) \leftrightarrow Tl^0(l)$ a $25^\circ C$

DATOS:

- En la fase líquida se cumple: $\ln \gamma_{Tl}|_{líq} = \frac{2167.1}{T} X_{Hg(líq)}^2$

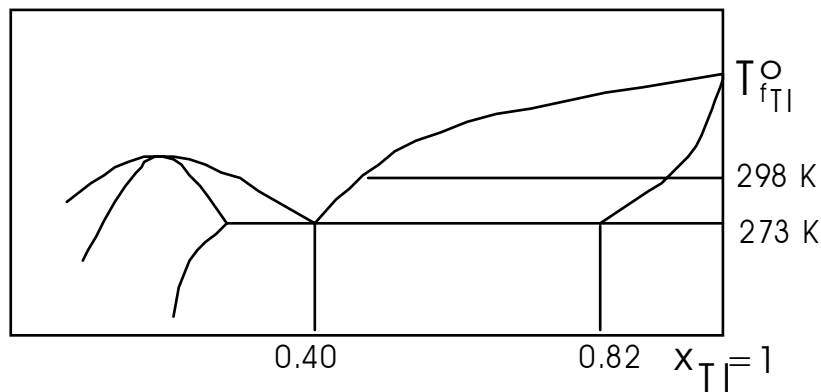
- En la fase sólida se cumple: $\ln \gamma_{Tl}|_{sól} = \frac{A}{T} X_{Hg(sól)}^2$

- A $0^\circ C$ hay un eutéctico, con la siguiente composición:

Fase líquida: $X_{Tl(líq)} = 0.40$; Fase sólida: $X_{Tl(sól)} = 0.82$

- Suponer los λ_f independientes de T.

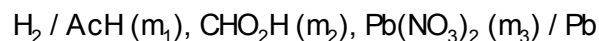
- Diagrama de equilibrio:



SE 2.11

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO

Calcular la fem de la siguiente pila (CHO₂H: ácido fórmico):



$$m_1 = 10^{-2}, \quad m_2 = 10^{-3}, \quad m_3 = 3,33 \cdot 10^{-4}$$

DATOS:

- Constante de acidez del ácido acético: $K_1 = 1,75 \cdot 10^{-5}$

- K_{ps} del $(CHO_2H)_2Pb = 5 \cdot 10^{-4}$

- El Ac_2Pb es soluble en el dominio de trabajo.

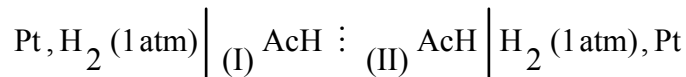
- Para soluciones de ácido fórmico en agua:

m	χ (cm ¹ Ω ⁻¹)
0,1	$1,74 \cdot 10^{-3}$
0,05	$1,21 \cdot 10^{-3}$
0,025	$8,41 \cdot 10^{-4}$
0,0125	$5,81 \cdot 10^{-4}$

SE 2.12

PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Para la siguiente pila a $T = 25^\circ\text{C}$:



Se determinó que la fem era: $E = 0,01872 \text{ V}$.

Calcular:

- La molaridad del AcH en el compartimiento II.
- El pH de la solución en el compartimiento I.

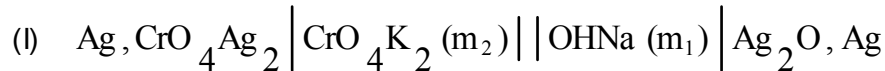
DATOS:

- $\kappa_{\text{II}} = 1.2025 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- $K_{\text{d}_{\text{HAc}}} = 1.753 \times 10^{-5}$ (en concentraciones molales).

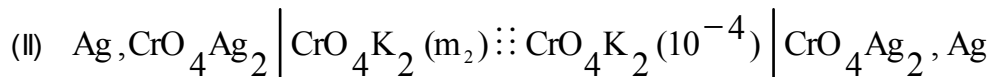
SE 2.13

PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Calcular el pH de la solución de NaOH de la siguiente pila a 25°C :



$E_{\text{I}} (25^\circ\text{C}) = 0,1458 \text{ V}$.



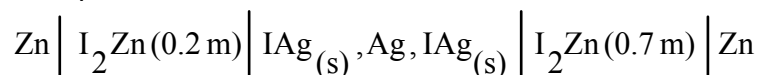
$E_{\text{II}} (18^\circ\text{C}) = 0,0173 \text{ V}$; $\lambda^\circ \text{CrO}_4^{2-} (18^\circ\text{C}) = 83.4$

Para la pila (II) la fuerza iónica en ambos compartimentos es menor que 10^{-3} .

SE 2.14

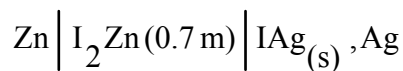
PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO SIN TRANSPORTE

1) Determinar la fem de la pila:



a 40°C , siendo $E = 0.0530 \text{ V}$ a una temperatura de 5°C .

2) Calcular la fem de la pila a 25°C :



DATOS:

- Para el I_2Zn la diferencia entre las entalpías molares parciales a 0.2 molal y 0.7 molal en función de la temperatura viene dada por la siguiente expresión:

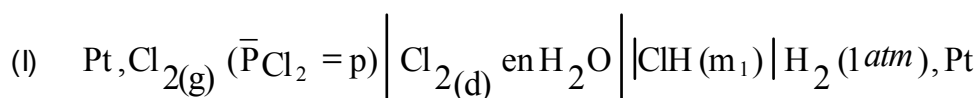
$$\bar{h} (0.2 \text{ m}) - \bar{h} (0.7 \text{ m}) = 4449 - 0.0614 T^2 \quad [\text{cal} / \text{mol}]$$

- Para una solución 0.2 molal de ZnI_2 a 25°C se determinó que $\gamma_{\pm}^{\circ} = 0.570$ (ERSI - ECX).

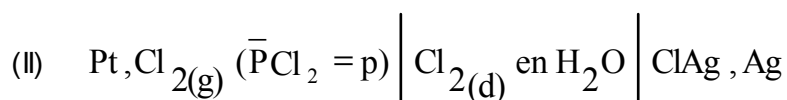
SE 2.15

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION

Determine el valor de la K_d (constante de distribución) del Cl_2 entre H_2O y Cl_4C a $T = 273 \text{ K}$ adoptando para el Cl_2 ERSI y escala de concentraciones: concentración molar en ambas fases. Utilizar los datos obtenidos con las siguientes pilas:



En equilibrio con el compartimento de la izquierda existe una fase inmiscible de Cl_4C .
La FEM medida a $T = 273 \text{ K}$ fue $E_{pI} = -1,5258 \text{ V}$.



La FEM medida a $T = 273 \text{ K}$ fue $E_{pII} = -1,1139 \text{ V}$.

DATOS:

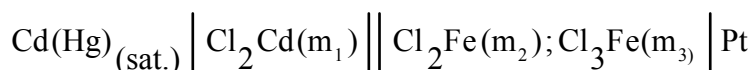
- El equilibrio $\text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_{2(l)}$ a $T = 273 \text{ K}$ se da a una $P_T = 3,66 \text{ atm}$.
- El coeficiente de fugacidad del $\text{Cl}_{2(g)}$ es $\varphi = 0,94$.
- Se sabe que la solución de Cl_2 en Cl_4C se comporta en forma perfecta.
- Para la Hidrólisis del Cl_2 : $\text{Cl}_{2(d)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{ClOH}$ se puede considerar al HClO como no dissociado.
- Para $T = 273 \text{ K}$ la conductividad específica del ClH a $m = m_1$ es: $\kappa = 0,0221 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- $\bar{h}_{\text{HCl}}^\infty = -39850 \text{ cal/mol}$
- Tabla de solubilidades del Cl_2 en H_2O a $T = 273 \text{ K}$:

$s \text{ [g/l]}$	$\bar{P}_{\text{Cl}_2} \text{ [mmHg]}$
0.488	5
0.679	10
1.221	30
1.717	50
2.79	100

SE 2.16

CELDA GALVANICA

Para la siguiente celda galvánica a $T = 25^\circ\text{C}$ se desea conocer cuál será el potencial entre bornes de dicha celda cuando circule una corriente de 10^{-2} A :



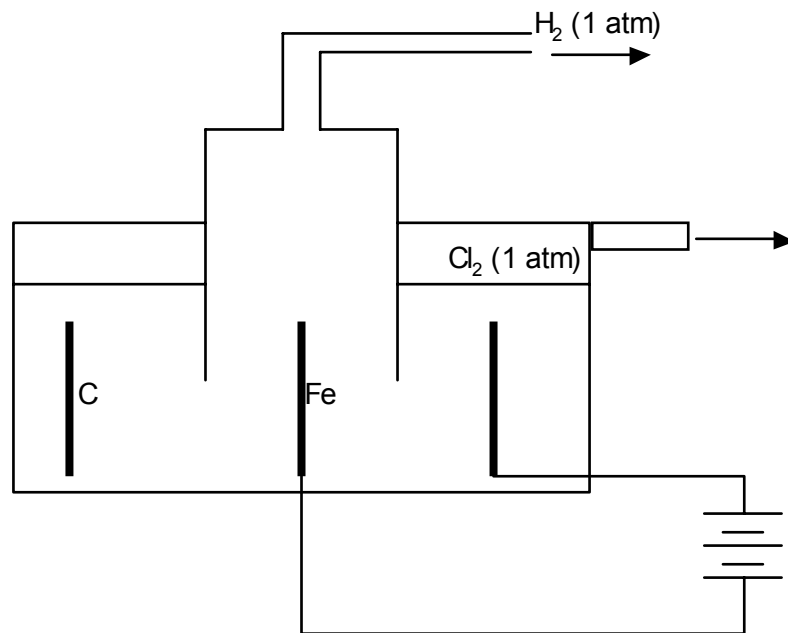
DATOS:

- $m_1 = 1,4 \times 10^{-3}$; $m_2 = 5 \times 10^{-3}$; $m_3 = 2 \times 10^{-4}$
- $\kappa_a = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ (constante de cuba del compartimento anódico).
- $\kappa_c = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ (constante de cuba del compartimento catódico).
- $\kappa_c = 3,7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (cond. específica comp. catódico).
- Resistencia del puente salino: despreciable.
- $\lambda^\circ \text{Cd}^{++} (25^\circ\text{C}) = 53,7 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ equiv.}$
- $S_{\text{ánodo}} = S_{\text{cátodo}} = 1 \text{ cm}^2$.
- Para el $\text{Cd}(\text{Hg})$ se cumple: $\eta (\text{V}) = 0,5 i \text{ [A/cm}^2 \text{]}$.
- Para el $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ se cumple: $\eta (\text{V}) = 0,38 + 6,1 \times 10^{-2} \ln i \text{ [A/cm}^2 \text{]}$.

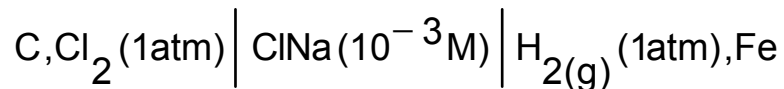
SE 2.17

ELECTROLISIS

Se desea generar hidrógeno por vía electroquímica para lo cual se usará la siguiente celda de electrólisis:



o esquemáticamente:



Si el voltaje aplicado es de 2.17 V. ¿Qué caudal inicial de H_2 es generado, en cm^3/h , medido a 25°C y 1 atm?

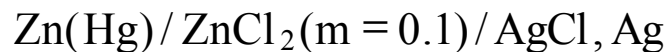
DATOS:

- $T = 25^\circ\text{C}$; Constante de cuba = $0,01 \text{ cm}^3$; Area del cátodo = $0,75 \text{ cm}^2$.
- Sobrepotencial anódico: despreciable; Sobrepotencial catódico: $\eta [\text{V}] = 0.5 + 0.12 \log i [\text{A}/\text{cm}^2]$.
- Conductividad específica de la solución: $\kappa = 1.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Para: $\text{HClO} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+ \quad K = 6 \times 10^{-8}$

SE 2.18

PILAS - ELECTRODO DE AMALGAMA

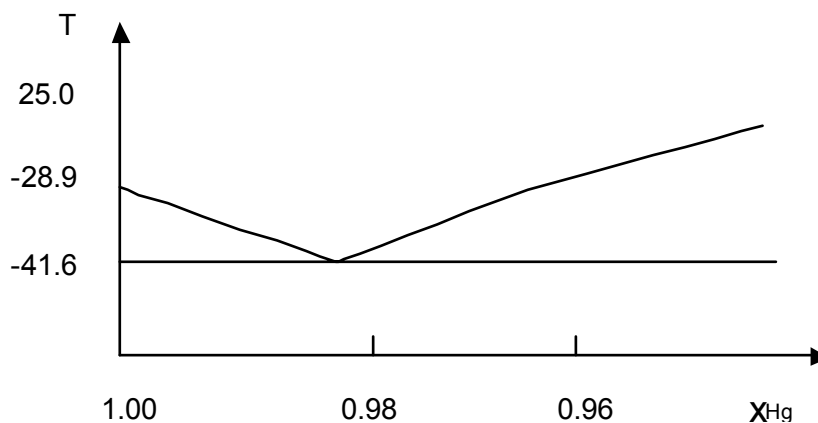
Para la pila:



Se dispone de la siguiente información a $T = 25^\circ\text{C}$:

$$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2, 0.1 \text{ m}) = 0.515$$

x_{Zn}	E/V
0.00499	1.05192
0.00999	1.06020
0.01997	1.06864
0.02753	1.07233
0.03600	1.07537



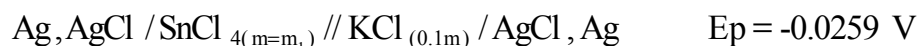
Evaluar:

- El $E^0_{Zn(Hg)/Zn^{++}}$ definiendo claramente los estados tipos utilizados.
- Los coeficientes de actividad del Zn en la amalgama.
- Proponga una ecuación semiempírica y calcule sus constantes para los coeficientes de actividad determinados en b).

SE 2.19

PILAS - DISTRIBUCION - PRESION OSMOTICA

Se desea determinar la constante de distribución del $SnCl_4$ en n-heptano y agua a $T = 25^\circ C$. Para ello se ponen en contacto una solución de dicha sal en agua, con n-heptano. Luego de alcanzado el equilibrio se determinó la presión osmótica de la solución de n-heptano, resultando ser $\pi = 15$ atm. La solución acuosa se usó en la siguiente pila:



Calcular:

- Las composiciones de la fase acuosa y la orgánica.
- La constante de la siguiente reacción: $SnCl_{4n\text{-heptano}} \Leftrightarrow [Sn^{+4} + 4 Cl^-]_{\text{agua}}$
tomando ERSP, EC x en la fase orgánica; y ERSI, EC m en la acuosa.
- La presión total del sistema a $25^\circ C$.

DATOS:

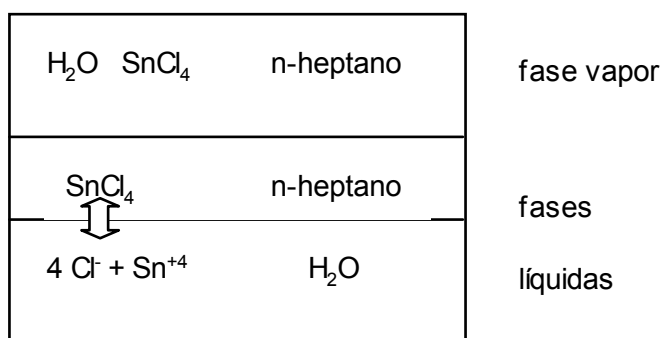
$$\ln \gamma_{SnCl_4} = \frac{820}{T} X_{n\text{-heptano}}^2 \quad \text{ERSP}$$

- En n-heptano:

$$\log p_{SnCl_4}^0 = 8.28949 - \frac{2061.07}{T(K)}$$

- $\rho_{n\text{-heptano}} = 0.684 \text{ gr/cm}^3$

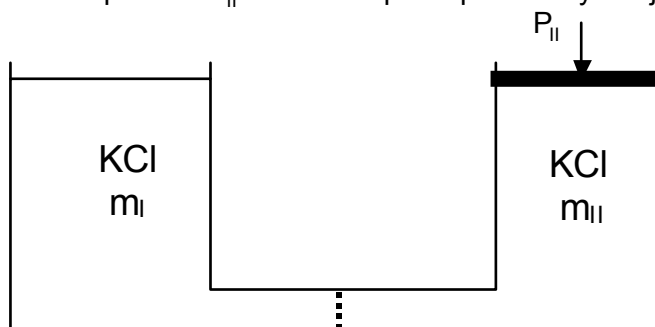
- Esquema del sistema:



SE 2.20

PILAS - PRESION OSMOTICA

Los compartimientos del dispositivo están llenos de una solución acuosa de KCl y separados por una membrana permeable al agua. El compartimiento de la izquierda está abierto a la atmósfera y sobre el derecho se aplica una presión P_{II} necesaria para que no haya flujo de agua a través de la membrana:



Calcular:

a) P_{II}

b) La fuerza electromotriz de la pila: $Ag, AgCl / KCl_{(m_I)} // KCl_{(m_{II})} / Cl_{2(1atm)}, Pt$

DATOS

- $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $m_I = 2.2$; $m_{II} = 4.6$; $\gamma_{\pm}^{\circ}(KCl_{2.2m}) = 0.577$; $\gamma_{\pm}^{\circ}(KCl_{4.8m}) = 0.5879$

- Para soluciones acuosas de KCl: ρ (g/ml) = $0.997 + 0.04598 m - 1.819 \cdot 10^{-3} m^2$ para todo m.

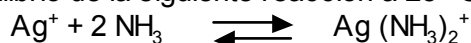
- Presión de vapor de agua en soluciones de KCl: p (mm Hg) = $23.734 - 0.7273 m - 9.613 \cdot 10^{-6} m^2$ para $m \geq 2$.

- Usar para el KCl: $\log \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{-A\sqrt{m}}{1+\sqrt{m}} + b m$

SE 2.21

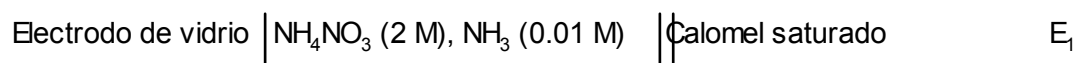
PILAS - ELECTRODO DE VIDRIO

Determinar la constante de equilibrio de la siguiente reacción a $25\text{ }^\circ\text{C}$:

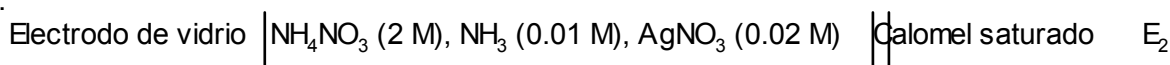


a partir de los siguientes datos:

PILA 1:



PILA 2:



donde las concentraciones son las iniciales.-

DATOS:

- $E_1 - E_2 = 106.2\text{ mV}$; $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K \ll 1$;

- Considerar además: $\gamma_{Ag^+}^{0''} = \gamma_{Ag(NH_3)_2^+}^{0''}$

SE 2.22

PILAS - SOLVENTE NO ACUOSO

Calcular el E^0 para la reacción en metanol: $ZnCl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^- + Zn^0$

DATOS:

- A $25\text{ }^\circ\text{C}$: $Zn, ZnCl_{2(s)} / NaCl$ en MeOH (m_2) / Na-Hg / NaCl en agua (m_1) / AgCl, Ag $E_p = 1.111\text{ V}$ siendo $m_1 = m_2 = 0.0075$.

$$- E_{\text{Na}^0/\text{Na}^+}^{\text{MeOH}} = 2.78; \quad E_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{++}}^{\text{MeOH}} = 0.74$$

- La solubilidad del ZnCl_2 en metanol es mayor que 10^{-4} molar.

- Suponer válida, para la solución en metanol, la ley límite de Debye - Hückel.

SE 2.23

NUMERO DE TRANSPORTE - PILA CON TRANSPORTE

Durante la electrólisis de una solución de NaCl de concentración m_1 con ánodo de platino y cátodo de Ag,AgCl ; en un aparato de Hittorf; se verificó desprendimiento de Cl_2 . Terminada la experiencia, el peso de la solución del compartimiento anódico fue de 95.6039 g y la molalidad = 0.018607. La intensidad de corriente fue 0.0016 A y el tiempo de electrólisis 344 min.

Determinar la FEM de la pila:



DATOS:

- A 25 °C: $\text{Ag, AgCl} / \text{NaCl} (m_2 = 0.1) / \text{Na (Hg)} / \text{NaCl} (m_1) / \text{AgCl, Ag} \quad E_p = 0.07545 \text{ V}$

SE 2.24

PILA QUIMICA

Para la pila a 25 °C: $\text{Pt, H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{HCl} (m) / \text{MCl}_{(s)}, \text{M}_{(s)}$ se determinó la dependencia de la fem con la concentración de HCl , obteniéndose la siguiente información:

m	E_p/V
0.003215	0.52053
0.005619	0.49257
0.009138	0.46860
0.013407	0.44974
0.02563	0.41824

Determinar el E_p^0 y los coeficientes de actividad del HCl .

SE 2.25

PILA DE CONC. S\TRANSPORTE - SOLVENTE NO ACUOSO

Se desea conocer el valor de la constante de disociación del ácido acético en una mezcla de agua-metanol, a una temperatura T. Para ello se construyó la siguiente pila cuya FEM a la temperatura T es 0.131 V:



DATOS:

- $m_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $m_2 = 0.1$

- El solvente en ambos compartimientos es una solución agua-metanol de composición tal que a la temperatura T está en equilibrio con un vapor con una $\bar{p}_{\text{agua}} = 5.256 \text{ mm Hg}$ y $\bar{p}_{\text{metanol}} = 33.295 \text{ mm Hg}$. Verificar que $T = 10 \text{ °C}$.

- Para la solución agua - metanol se cumple:

- $\rho = 0.8842$ a la temperatura T.

- Constante dieléctrica $D = 78.8 - 47.3 w$ donde w = fracción másica de metanol.

- Considerar las constantes de Van Laar y las constantes dieléctricas independientes de T.

- Despreciar la solubilidad del $\text{AgAc}(s)$.

SE 2.26**PILA DE CONC. C/TRANSPORTE - SOLVENTE NO ACUOSO**

Calcular la FEM de la siguiente pila a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{Zn(s)} / \text{ZnCl}_2 (m_1) \quad \text{ZnCl}_2 (0.03) / \text{Zn(s)}$

DATOS:

- El solvente es agua.
- Para la pila, a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{Zn(s)} / \text{ZnCl}_2 (m_1)$ (en agua y etanol al 50% en peso) / AgCl(s) , Ag(s)
- $E_p = 1.1646\text{ V}$; $E_T^0 = 0.98\text{ V}$; $D = 21 + 0.56 w$ donde $w = \%$ en peso de agua;
- $\rho =$ densidad de la solución = 0.9098 g/cm^3 .

SE 2.27**PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO**

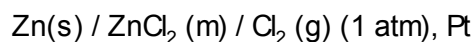
Calcular la FEM de la siguiente pila, a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{Ag(s)} / \text{AgNO}_3 (m_1) // \text{K}_2\text{CO}_3 (m_2) / \text{H}_2 (1\text{ atm})$

DATOS:

- Conductividad específica de la sol. de $\text{AgNO}_3 = 8.5 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$.
- Primera constante de disociación del $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-6.353}$.
- Segunda constante de disociación del $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-10.329}$.
- $m_2 = 0.03$.

SE 2.28**CINETICA ELECTROQUIMICA**

Determinar la diferencia de potencial obtenida de la siguiente celda cuando circula una corriente de 1 A , a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$:

**DATOS:**

- Conductividad de la solución = $4.473 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$.
- La reacción anódica posee control difusional ($i_L = 5.5 \cdot 10^{-3}\text{ A/cm}^2$).
- La reacción catódica posee control activado ($i_0 = 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, $\alpha_C = 0.45$).
- Los electrodos son planos, paralelos, de 200 cm^2 de área, separados 5 mm .

SE 2.29**PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

Para la pila: $\text{Tl (en amalgama de } x_{\text{Tl}} = x_2') / \text{TlCl (m)} / \text{Tl (en amalgama de } x_{\text{Tl}} = x_2)$
se han obtenido los siguientes datos, a $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ y $x_2' = \text{cte}$:

N	x_2	$-E/V$
1	0.003259	0
2	0.01675	0.04555
3	0.03723	0.07194
4	0.04856	0.08170
5	0.0986	0.11118
6	0.168	0.13552
7	0.2074	0.1451
8	0.2701	0.15667

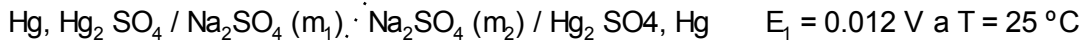
Adoptando los estados de referencia y estados tipo que considere más adecuados, calcule:

- a) El coeficiente de actividad del Tl en amalgama para cada concentración de la tabla.
- b) El coeficiente de actividad del Hg en la amalgama para las concentraciones que corresponden a $N = 2; 3; 4; 8$.

SE 2.30

PILA DE CONCENTRACION CON TRANSPORTE

A partir de la FEM de la siguiente pila:



determinar el número de transporte del ión SO_4^{2-} , siendo $m_2 = 0.2$.

DATOS:

- Pt, H_2 (P) / Na_2SO_4 (m_1), NaOH (m_2) / Na(Hg) / NaOH (m_2) / H_2 (P), Pt $E_2 = 0.030\text{V}$ a $T = 25^\circ\text{C}$.

- Coeficientes b de la ecuación de D-H expandida: $b_{\text{NaOH}} = 0.0063$ $b_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.019$

válidos para $\mu < 2.2$ ($\mu = 0.5 \sum z_i^2 m_i$).

SE 2.31

PILAS

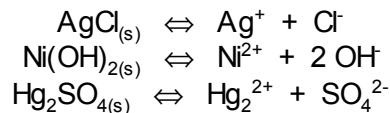
Para la reacción: $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_{2(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ evaluar ΔG° , ΔH° y ΔS° a 25°C , sabiendo que para la pila: $\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnCl}_2 (m) / \text{AgCl}_{(s)}, \text{Ag}_{(s)}$ se cumple:

$$\left. \frac{dE_p^\circ}{dT} \right)_{25^\circ\text{C}} = -4.10^{-4} \text{ V/K}.$$

SE 2.32

POTENCIALES NORMALES

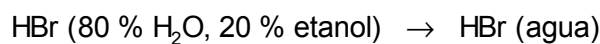
A partir de los datos disponibles en la tabla de potenciales normales de electrodo, evaluar las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



SE 2.33

PILA QUIMICA - MEZCLA DE SOLVENTES

Determinar el ΔG^0 y el ΔH^0 a 50°C para el proceso:



DATOS:

- Para la siguiente pila: Pt, H_2 (1atm) / HBr (m, 80 % H_2O , 20 % EtOH) / Cu Br (s), Cu (s) se obtuvieron los siguientes datos a 50°C :

E (mV)	337,71	335,60	333,47
m	0,10211	0,10635	0,1108

- La ecuación aplicable en dicho rango de concentraciones es:

$$\log \gamma_{\pm}^{0'} = \frac{-A\sqrt{m}}{1 + aB\sqrt{m}} + C_m \quad a = 3,04 \text{ \AA}^0$$

- La constante dieléctrica del solvente varía linealmente con la composición.

- Puede considerarse además que en dicho solvente se cumple para dicha pila: $\partial E^0 / \partial T = -10^{-3}$.

SE 2.34

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION

Se tiene una mezcla benceno-agua en equilibrio líquido-vapor a 1 atm. La composición global es la del eutéctico. Se enfría el sistema y se condensa completamente. El peso total del líquido es 2500 g.

Se agregan 5 g de ácido propiónico a este sistema. Calcular el pH de la fase acuosa y la concentración de ácido propiónico en el agua y en el benceno.

DATOS:

- Para la pila: Pt, H₂ / Ac. Propiónico (0,1 m) // KCl (0,01) / Ag Cl, Ag E = 0,516 V (T = 25 °C).
- Para la distribución de Ac. propiónico en agua y benceno se obtuvo (T = 25 °C):

m_B	$m_{A,T}^2 / m_B$
0,1772	0,0063
0,0700	0,0057
0,0199	0,0051
0,0101	0,0049
0,00932	0,0047

- Agua y benceno son totalmente inmiscibles.
- El Ac. propiónico no se disocia en benceno.

- Nomenclatura:

m_B : Concentración de Ac propiónico en benceno.

m_A : Concentración de Ac. propiónico en agua.

m_{H^+} : Concentración de H⁺ en agua.

$m_{A,T} \equiv m_A^0$: concentración total de propiónico en agua ($m_A + m_{H^+}$).

SE 2.35

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO

Un recipiente con agua destilada se contaminó con CNH. Se desea conocer la concentración total de CNH. Para ello se armaron las siguientes pilas y se determinó el valor de la FEM:

(I) - Pt, H₂(1 atm) / agua contaminada // KCl (m) / Hg₂Cl₂, Hg Ep = 0.7435 V a 25°C

(II) - Pt, H₂(1 atm) / HCl (0.01) // KCl (m) / Hg₂Cl₂, Hg Ep = 0.4570 V a 25°C

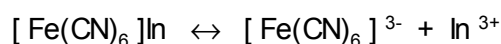
De bibliografía se obtuvo el valor de la constante de disociación del CNH a 25°C: $K_{CNH} = 6.2 \cdot 10^{-10}$.

SE 2.36

PILA QUIMICA - SOLVENTE NO ACUOSO

Calcular la fem de la siguiente pila: In / [Fe(CN)₆]In // InCl₃ (0,01m) / AgCl, Ag

En el solvente no acuoso utilizado en la pila, el InCl₃ es un electrolito fuerte, mientras que el hexacianoferrato de indio se halla parcialmente disociado según:



DATOS:

- T = 25 °C

- Para el compartimento de la izquierda: $\chi = 1,74 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

- A la temperatura de la pila, para [Fe(CN)₆]In:

C_0 (mol/l)	χ / N_0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$)
$1,2 \cdot 10^{-5}$	158,17
$5,5 \cdot 10^{-5}$	138,52
$7,8 \cdot 10^{-5}$	132,44
$1,0 \cdot 10^{-4}$	126,63
$4,2 \cdot 10^{-4}$	94,54

- Constantes de Debye-Hückel: $A = 0,4225$ $a_B = 1$
- $E_p^0 = 0,553 \text{ V}$
- Densidad del solvente = $0,9 \text{ g/cm}^3$.

SE 2.37

PILA QUIMICA - NUMERO DE TRANSPORTE

De la siguiente pila (I) a 55°C : $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{HCl} (m) / \text{Cl}_2 (1 \text{ atm}), \text{Pt}$ donde $0,1 < m < 0,18$, se diluyó una alícuota de la solución a la mitad de su concentración y se obtuvo:

$$t_+/t_- = 4,1344 \quad (\text{a } T = 55^\circ\text{C})$$

Además se conoce que para la pila (II): $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{HCl} (m=0,161) / \text{AgCl}, \text{Ag}$ $E_p = 0,3274 \text{ V}$ a $T = 55^\circ\text{C}$.

- Calcular la fem de la pila I.
- Calcular la actividad del agua en la solución de la pila I.

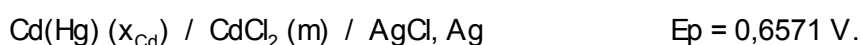
DATOS:

- Considerar: $\Delta C_p = 0$ para las reacciones en las pilas.
- $\log \gamma_{\pm}^0 = -A |z_+ z_-| \sqrt{\mu} + b\mu$

SE 2.38

PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA

Para determinar la concentración de una solución de CdCl_2 ($m > 0,1$), se armó la siguiente pila y se obtuvo el valor de la fem a 25°C :



También se dispone de la siguiente información:

- Valores de coeficientes de actividad del H_2O para distintas concentraciones de CdCl_2 :

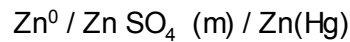
m_{CdCl_2}	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,07	1,00153
0,09	1,00222
0,12	1,00337
0,15	1,00467

- $\ln \gamma_{\pm}^0 = -a (m)^{0,5} + bm$ rango de validez: $0,2 < \mu < 0,7$.
- Valores de fem de la pila utilizada para distintas concentraciones CdCl_2 :

m_{CdCl_2}	E_p (V)
$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,87542
$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,83697
$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,78528
$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,72137

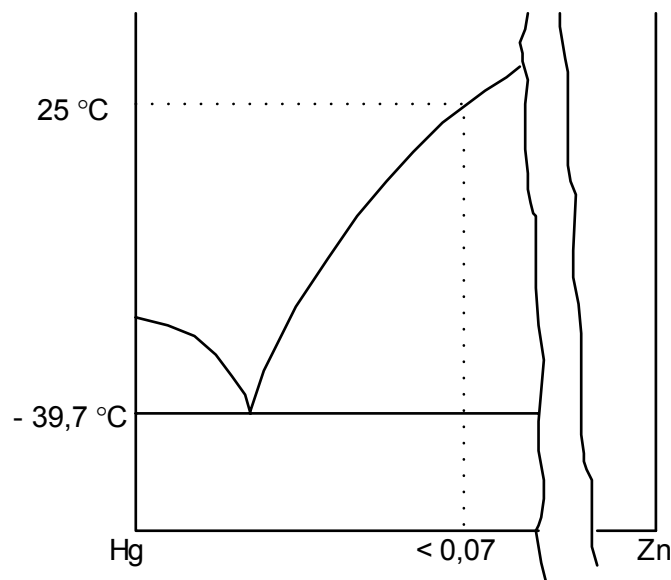
SE 2.39**PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

Los coeficientes de actividad del Zn en una solución líquida de Zn-Hg a 25 °C en un rango de composiciones de $0 < x_{\text{Zn}} < 0,07$ ajustan a la expresión: $\gamma_{\text{Zn}}^0 = 1 - A \cdot x_{\text{Zn}}$.
A partir de las mediciones realizadas en la siguiente pila:

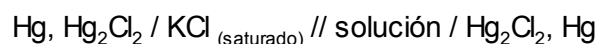


x_{Zn}	$E_p \cdot 10^3 \text{ (V)}$
0,010	19,912
0,015	14,982
0,020	11,566
0,025	8,982
0,030	6,928

- Determinar el valor de A.
- Obtenga la expresión del coeficiente de actividad del Hg como una función de x_{Zn} . Determine el valor de las constantes que intervienen.
- Obtenga el valor de la fracción molar del Zn de saturación en dicha amalgama. Aclaración: este valor es menor que 0,07 ($x_{\text{Zn}}^s < 0,07$).

**SE 2.40****PILA DE CONCENT. SIN TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Para eliminar los iones Pb^{2+} de 1 Kg de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, se agregan 29,82 g de KCl, precipitando así PbCl_2 . Con la solución sobrenadante se arma la siguiente pila, siendo el valor de su fem $E_p = 0,07748 \text{ V}$ a 25 °C:



Determine:

- La concentración de Pb^{2+} en la solución final
- La concentración de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en la solución inicial

DATOS:

- Constante de solubilidad de PbCl_2 : $K_{\text{ps}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.
- Considerar válida la ecuación de Debye-Hückel para valores de fuerza iónica superiores a 0,1.

SE 2.41**PILA DE CONCENTRACION SIN TRANSPORTE**

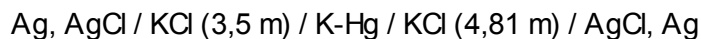
A la siguiente pila ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$): $\text{Ag, AgCl} / \text{KCl} (m_1) / \text{K(Hg)} / \text{KCl} (m_2) / \text{AgCl, Ag}$ se le midió la fem a distintos valores de m_1 , utilizando $m_2 = \text{cte}$. Luego de cada medida se tomó una alícuota de la solución y se determinó la presión parcial de agua en equilibrio (P_w). Con estos datos se construyó la tabla:

Ep (V)	P_w (mmHg)
0,18929	21,51856
0,18032	21,8998
0,16941	22,2361
0,15564	22,6298
0,14667	22,8477
0,13776	23,0075
0,12491	23,1689

- a) Determinar E_p para $m_1 = 1,2$.
 b) Determinar a_w para $m_1 = 1,2$.

SE 2.42**PILA DE CONCENTRACION SIN TRANSPORTE**

a) Determinar la FEM de la siguiente pila a $25\text{ }^\circ\text{C}$:



haciendo uso de la siguiente ecuación, válida para soluciones concentradas de KCl:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \right) = \frac{0,645}{m} + 0,3047 \quad (m \geq 2)$$

b) Sabiendo que la FEM de la siguiente pila es de $1,9849 \text{ V}$, calcular $\gamma_{\text{Cl}}^{\circ}$ correspondiente a la solución de KCl ($4,81 \text{ m}$):

**SE 2.43****PILA DE CONCENT. SIN TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Calcular la concentración de AgNO_3 que hace que una solución de AcH 2 N alcance un $\text{pH} = 2$.

DATOS:

- K_D del $\text{AcH} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.
- Solución saturada de $\text{AcAg}_{(s)}$: $\chi = 4,43 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (solubilidad del $\text{AcAg} < 0,1$).
- Para la pila:
 $\text{Ag} / \text{AcH} (2 \text{ N}), \text{AgNO}_3 (0,2 \text{ m}) // \text{AgNO}_3 (0,05) / \text{Ag}$ $E_p = -0.0336 \text{ V}$ (no hay precipitado).

- Para $\mu > 0,1$ en solución:

$$\log \gamma_i^{\circ'} = \frac{-A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + b(\mu - 0,1)$$

- Suponer densidad de las soluciones igual a 1.

SE 2.44**PILA DE CONCENT. CON Y SIN TRANSPORTE - HITTORF**

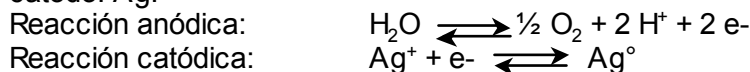
Calcular la FEM de la pila: $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ m}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.3 \text{ m}) / \text{Ag}$

DATOS:

- Para la pila: $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ m}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.35 \text{ m}) / \text{Ag}$ $E_p = 0.031 \text{ V}$
- En soluciones de AgNO_3 de $\mu > 0.1$:

$$\log \gamma_{\text{H}^+}^{o'} = \log \gamma_{\text{Ag}^+}^{o'} = \log \gamma_{\text{NO}_3^-}^{o'} = \frac{-A\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} + b(\mu - 0,1)$$

- La densidad para una solución de AgNO_3 0.2 m es de 1.02 g/ml.
- En la electrólisis de una solución de AgNO_3 0.2 m, el compartimento anódico luego de la electrólisis pesó 100 g, contenía 1.65 g de Ag^+ y el pH era igual a 1. Los electrodos: ánodo: Pt; cátodo: Ag.

**SE 2.45****PILA DE CONCENT. CON TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Determinar el número de transporte t_{H^+} en la siguiente pila, a $T = 25^\circ\text{C}$:



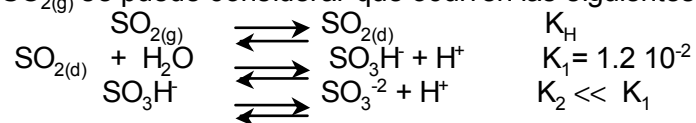
En los compartimentos I y D se encuentran una solución acuosa resultante de burbujear $\text{SO}_2(\text{g})$. En el compartimento izquierdo con $P_{\text{SO}_2}^{\text{I}} = 90 \text{ mmHg}$ y en el compartimento derecho con $P_{\text{SO}_2}^{\text{D}} = 10 \text{ mmHg}$.

DATOS:

- Con la pila (1) se realizaron una serie de experiencias manteniendo constante $P^{\text{I}} = 90 \text{ mmHg}$ y variando P^{D} se obtuvo la siguiente tabla de valores:

$P^{\text{D}} / \text{mmHg}$	90	40.25	17.2	3.5	1.53
E / mV	0	8.25	17.05	33.80	42.60

- En la absorción del $\text{SO}_2(\text{g})$ se puede considerar que ocurren las siguientes reacciones:



FENOMENOS SUPERFICIALES

FS1: TENSION SUPERFICIAL

FS2: ADSORCION

FS 1.1

Calcular el trabajo necesario para dividir en gotas esféricas de 10^{-6} de radio un mol de mercurio que se encuentra en contacto con agua, a la temperatura de 20°C .

DATO: $\sigma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = 375 \text{ din/cm}$.

FS 1.2

ECUACION DE LAPLACE

Se desea conocer la presión interna de gotas de mercurio, a las temperaturas de 0° y 60°C , para los siguientes radios de gota: 1 , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} cm, siendo la presión externa de 1 atmósfera.

DATOS:

$\sigma_{\text{Hg-Aire}}$ (din/cm)	T ($^{\circ}\text{C}$)
480,3	0
467,1	60

FS 1.3

ECUACION DE LAPLACE

Calcular la presión interna de burbujas de aire en tetracloruro de carbono, a 20°C , para los siguientes radios: 1 , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} cm, si la presión externa es de 1 atmósfera.

DATO: $\sigma_{\text{Cl}_4\text{C} - \text{Vapor}} = 26,8 \text{ din/cm}$.

FS 1.4

ECUACION DE LAPLACE

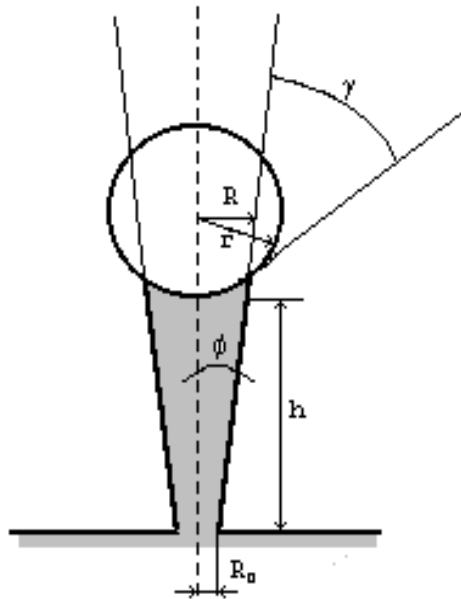
Calcular la presión interna de una pompa de agua en aire, a la temperatura de 25°C , para los siguientes radios: 1 , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} cm, si la presión externa es de 1 atmósfera.

DATO: $\sigma_{\text{H}_2\text{O} - \text{Aire}} = 72 \text{ din/cm}$.

FS 1.5

ASCENSO CAPILAR

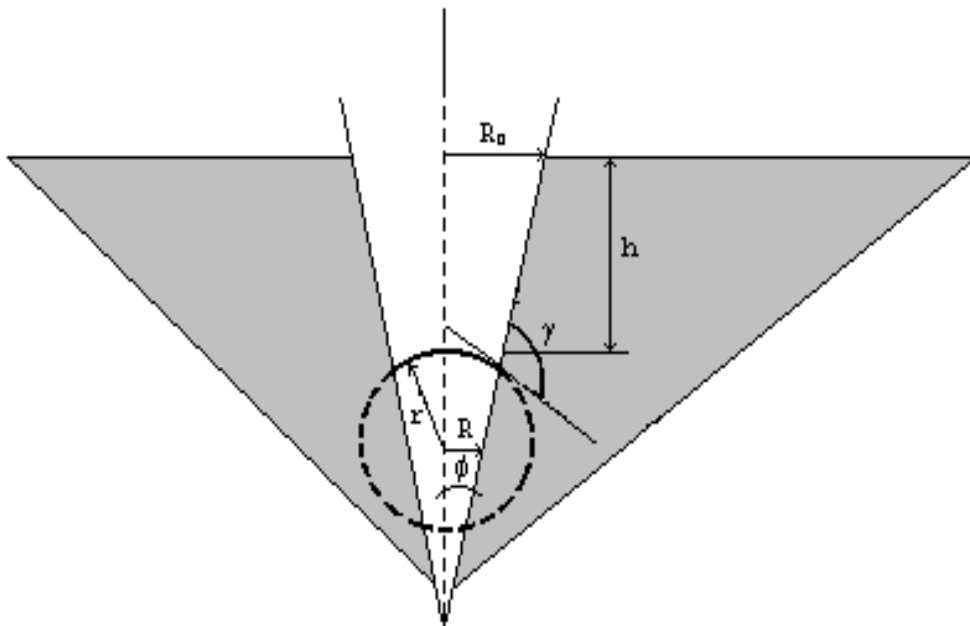
Deducir la expresión matemática que permite calcular el ascenso capilar que se registra entre dos placas planas que forman un ángulo ϕ con la vertical, siendo γ el ángulo de contacto del líquido utilizado :



FS 1.6

DESCENSO CAPILAR

Deducir la expresión matemática para el cálculo del descenso capilar que se registra cuando se sumerge un tubo cónico siendo γ el ángulo de contacto y ϕ el ángulo del cono respecto del eje:



FS 1.7

EFEECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Calcular la influencia de la curvatura sobre la presión de vapor del benceno, a la temperatura de 30 °C, para los siguientes radios de gotas: 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} cm.

DATOS: P_B° (sup. plana) = 119,38 mmHg; $\sigma_{B-Vapor}$ = 27,56 din/cm (T = 30 °C).

FS 1.8

EFEECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Se desea conocer la presión a la que comienza a vaporizarse una película de acetona que se encuentra en los poros cilíndricos de un catalizador.

El radio promedio de poros se estima en 105 \AA . La temperatura es de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

DATO: $\sigma_{A-\text{Vapor}} = 26,21 \text{ din/cm}$.

FS 1.9 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Calcular la temperatura a la que una película de acetona que se halla en los poros cilíndricos de un catalizador, se encuentra en equilibrio con su vapor. Se estima un radio promedio de 87 \AA , siendo la presión de la fase gaseosa de 1 atm .

DATOS: $\sigma_{A-\text{Vapor}} = 19,8 \text{ din/cm}$; $\delta_A = 0,79 \text{ g/cm}^3$.

Nota: suponer que la tensión superficial no varía con la temperatura.

FS 1.10 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Calcular la temperatura a la que se encuentra en equilibrio una burbuja de vapor en el seno de acetona líquida a la presión de 1 atm ósfera. El radio de la burbuja es de 78 \AA .

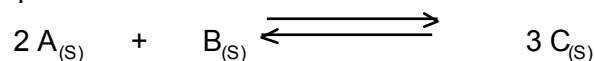
DATOS:

$\sigma_{A-\text{Vapor}}$ (din/cm)	T ($^\circ\text{C}$)
24,05	0
23,14	10
22,27	20
21,43	30
20,60	40
19,80	50

$\delta_A = 0,79 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

FS 1.11 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUIMICO

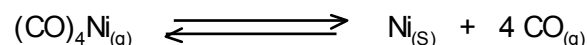
Dada la siguiente reacción química:



donde A tiene un radio de partícula r_a , B tiene un radio r_b , y siendo $r_a \neq r_b$, deducir la ecuación que permita calcular el ΔG para la reacción dada.

FS 1.12 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUIMICO

Para la siguiente reacción química:



se obtuvieron experimentalmente los siguientes datos utilizando una placa de níquel, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$:

P_T^e (mmHg)	494,4
X^e (conversión)	0,767

Determinar las composiciones de equilibrio cuando se utiliza níquel al estado pulverulento, con un radio medio de partícula de 10^{-5} cm , a $720,5 \text{ mmHg}$.

DATOS: $\sigma_{\text{Ni}} = 6630 \text{ din/cm}$ (tensión interfacial sólido-gas); $\delta_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

FS 1.13 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUIMICO

Calcular la solubilidad del SO_4Ba a 25°C , en los siguientes casos:

a) Precipitado cristalino en equilibrio con la solución saturada.

b) Suspensión coloidal, con un diámetro de partícula de 50 \AA .

DATOS: $\sigma_{\text{sólido-solución}} = 450 \text{ din/cm}$; $\delta_{\text{SO}_4\text{Ba}} = 4,48 \text{ g/cm}^3$; $K_s (\text{sup. plana}) = 1,07 \cdot 10^{-10}$

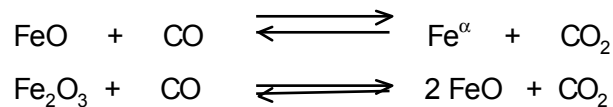
FS 1.14 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUIMICO

Calcular la solubilidad de un coloide de SO_4Ba , cuyo radio medio de partícula es de 50 \AA y que se encuentra en el seno de una solución que contiene además 1 g/lit de ClK y 1 g/lit de SO_4Na_2 , a 25°C .

DATOS: $\sigma_{\text{sólido-solución}} = 450 \text{ din/cm}$; $\delta_{\text{SO}_4\text{Ba}} = 4,48 \text{ g/cm}^3$; $K_s (\text{sup. plana}) = 1,07 \cdot 10^{-10}$

FS 1.15 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUIMICO

En un recipiente a $P = 1 \text{ atm}$. ocurren las siguientes reacciones :

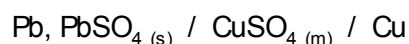


El FeO se encuentra dividido en partículas de pequeño diámetro, no así los otros sólidos. Calcular la temperatura a la cual el sistema estará en equilibrio.

DATOS: $\sigma_{\text{FeO-gas}} = 980 \text{ dinas/cm}$; $\rho_{\text{FeO}} = 5,7 \text{ gr/cm}^3$; $r_{\text{FeO}} = 10^{-6} \text{ cm}$

FS 1.16 EFECTO DE LA CURVATURA - PILA QUIMICA

Dada la siguiente pila :

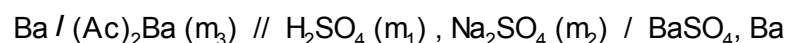


Calcular el valor de la $\text{FEM} = E_p$ a 25°C , si el precipitado de PbSO_4 está constituido por esferas de radio $r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ y compararla con la correspondiente a $r \rightarrow \infty$.

DATOS: $\chi_{\text{SO}_4 \text{ Cu} (\text{m})} = 7,47 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^1$; $\rho_{\text{PbSO}_4 (\text{s})} = 6,2 \text{ gr/cm}^3$
 $\sigma_{\text{PbSO}_4 \text{-solución}} = 681 \text{ dinas / cm}$; $m < 0,005$

FS 1.17 EFECTO DE LA CURVATURA - PILA QUIMICA

Se desea conocer el radio de partícula del BaSO_4 que se encuentra en forma coloidal en la siguiente pila:



cuya FEM a 25°C es $E = 0,01 \text{ V}$.

DATOS:

- $v^\circ_{\text{SO}_4\text{Ba}} = 52 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\sigma_{\text{BaSO}_4 \text{-solución}} = 450 \text{ dinas/cm}$; $m_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $m_2 = 5 \cdot 10^{-4}$.
- La solución de $\text{Ac}_2\text{Ba} (\text{m}_3)$ tiene una conductividad equivalente de $\Lambda = 101 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ equiv}$.
- $E^\circ_{\text{BaSO}_4 / \text{Ba}} = -3,19 \text{ V}$. La fuerza iónica del compartimiento izquierdo es $< 10^{-3}$.

- El H_2SO_4 se considera completamente dissociado en SO_4^{-2} y H^+ .
- Despreciar la hidrólisis del Ac^- . Despreciar la solubilidad del $\text{BaSO}_4(\text{s})$.

FS 1.18 EFECTO DE LA CURVATURA SOBRE EL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

Considérese un sistema de dos componentes A y B (líquidos miscibles, sólidos inmiscibles) para el cual :

$$\Delta g_A = g^{\circ}_{A(\text{S})} - g^{\circ}_{A(\text{L})} = -4500 + 13,2 T \text{ (cal / mol)}$$

$$\Delta g_B = g^{\circ}_{B(\text{S})} - g^{\circ}_{B(\text{L})} = -10000 + 25,3 T \text{ (cal / mol)}$$

$$\sigma_{A \text{ cristal} - A \text{ solución}} = 200 \text{ din/cm (independiente de la temperatura y composición).}$$

$$v^{\circ}_{A(\text{S})} = 120 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

a) Hallar la temperatura y composición del eutéctico, si A(s) se encuentra en forma de pequeños cristales de radio $r_A = 10^{-5}$ cm y B en forma de cristales de $r_B = 10^{-1}$ cm.

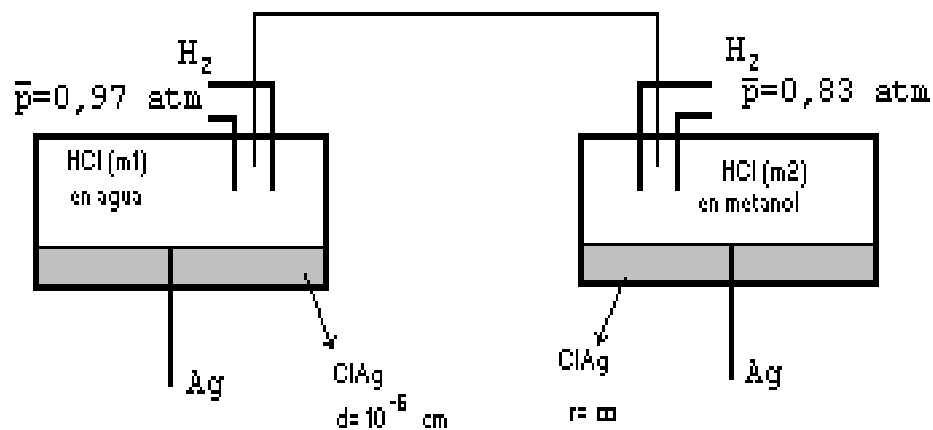
b) Un sistema que contiene cristales de $r_A = 2 \cdot 10^{-5}$ cm en contacto con una solución de $x_A = 0,9$ a una temperatura de 330 K, ¿estará en equilibrio?.

De no ser así ¿cuál será la tendencia del sistema en su evolución (crecimiento o disolución de los cristales)?.

Nota: Suponer solución perfecta en la fase líquida.

FS 1.19 EFECTO DE LA CURVATURA - PILAS

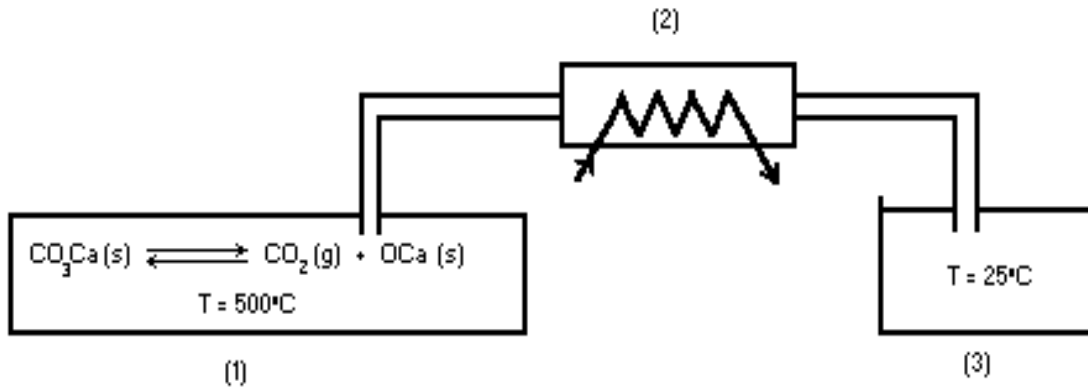
Calcule la FEM que producirá el dispositivo de la figura a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



DATOS:

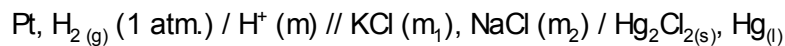
- $m_1 = 10^{-4}$; $m_2 = 10^{-2}$; $\sigma_{\text{ClAg} - \text{solución acuosa}} = 430 \text{ din/cm}$; $\rho_{\text{ClAg}} = 5,56 \text{ gr/cm}^3$
- Para la pila: $\text{H}_2 (p = 1 \text{ atm}) / \text{HCl} (\alpha=1) \text{ en metanol} / \text{AgCl}, \text{Ag}$ $E_p = -0,0103 \text{ V}$
- El HCl se disocia totalmente en metanol.

FS 1.20 EFECTO DE LA CURVATURA - PILAS



En un reactor a $T = \text{cte.}$ (1), previamente evacuado, se coloca cierta cantidad de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ y se calienta a $P = \text{cte.}$ hasta 500°C . El gas producido en (1) se enfría a $P = \text{cte.}$ en (2) hasta 25°C y se lo hace burbujear en un recipiente (3) con agua pura, también a 25°C . Una vez alcanzado el estado estacionario en todo el sistema se determina el pH de la solución obtenida en (3), siendo el valor 4,337.

Posteriormente se colocó en (1) CaCO_3 finamente dividido con un radio de partícula de 10^{-6} cm y se procedió igualmente que en la experiencia anterior. La solución obtenida en (3) se utiliza en la siguiente pila :

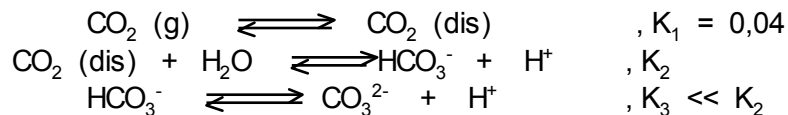


Determinar la FEM de la pila en la segunda experiencia.

DATOS:

- $m_1 = 0,01$ molal; $m_2 = 0,025$ molal.

- A 25°C :

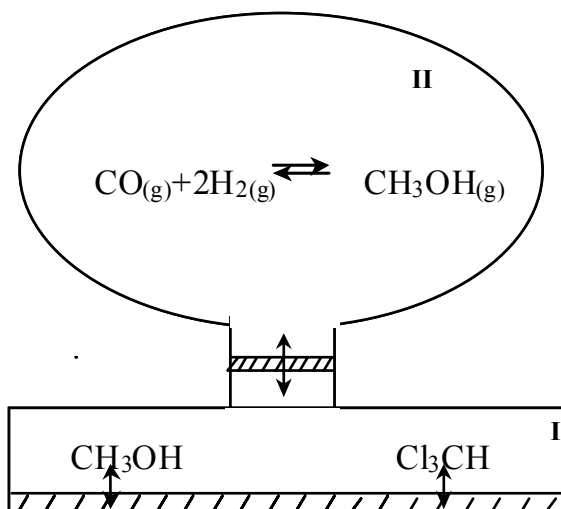


- A 500°C :

$\rho_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = 2,711 \text{ gr/cm}^3$; $\sigma_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = 2610 \text{ din/cm}$; El $\text{CaO}(\text{s})$ se produce con un $r \rightarrow \infty$.

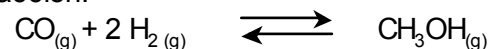
FS 1.21

EFEECTO DE LA CURVATURA - LIQUIDO-VAPOR



En el siguiente dispositivo el recinto I es una cámara de volumen fijo dentro de la cual se colocaron inicialmente metanol y cloroformo, estableciéndose el equilibrio líquido-vapor de ambos componentes.

El recinto II es un globo constituido por una membrana elástica y dentro del mismo se colocaron inicialmente $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$, produciéndose la reacción:



Ambos recintos se encuentran conectados a través de una membrana permeable únicamente al metanol. La presión exterior al dispositivo es de 1 atm y todo el sistema se deja llegar al equilibrio a 70°C .

- a) Si en el equilibrio se determinó que: $y_{\text{Cl}_3\text{CH}}^{\text{I}} = 0.448$ (fracción molar Cl_3CH en el vapor en el recinto I) y que $n_{\text{T}}^{\text{II}} = 4$ moles (moles totales en el recinto II), calcular la composición dentro del recinto II.
- b) Si las moles iniciales de $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el recinto II fueron 9 moles, calcular las moles iniciales de $\text{CO}_{(\text{g})}$ y cuantas moles de $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$ atravesaron la membrana permeable y en que sentido lo hicieron.
- c) Determinar si en el recinto II condensará o no $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$, despreciando las solubilidades del $\text{CO}_{(\text{g})}$ y el $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el mismo.

DATOS:

- El sistema $\text{CH}_3\text{OH} - \text{Cl}_3\text{CH}$ es correlacionado por Van Laar y las constantes pueden suponerse independientes de T y P.
- El recinto II adquiere forma esférica y su comportamiento mecánico puede asimilarse al de una pompa de líquido, con tensión superficial $\sigma = 6.138$ Kgrfuerza/cm. Además el espesor de la membrana elástica es despreciable frente al diámetro del globo.
- Se puede adoptar comportamiento perfecto para las fases gaseosas.
- $C_{p_{\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}}} (\text{cal/mol}) = 0.498 + 0.0342 T (^{\circ}\text{K})$.

FS 2.1

ADSORCION RELATIVA

La tensión superficial de soluciones acuosas de ácido butírico a 18 °C, se puede representar mediante la siguiente ecuación :

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + b \cdot c) \quad (\text{din/cm})$$

siendo: σ_0 = la tensión superficial del agua pura; c = concentración molar; a y b = constantes.

a) Hallar la expresión de la adsorción relativa en función de la concentración.

b) Determinar el valor de la adsorción relativa para $c = 0,001 \text{ M}$, siendo $a = 29,8 \text{ din/cm}$ y $b = 19,64 \text{ lt/mol}$.

FS 2.2

ADSORCION RELATIVA

Calcular la adsorción relativa de una solución de ClNa 2 M a 25 °C.

DATOS:

C (moles/lt)	γ_{\pm}	σ (din/cm)
0,5	0,688	73,71
1,0	0,650	74,515
2,0	0,614	76,27
3,0	0,714	78,08
4,0	0,790	80,02

FS 2.3

ADSORCION RELATIVA

Construir la curva de adsorción relativa para una solución de iodo en etanol sobre un adsorbente sólido (Graphon).

DATOS: $T = 20 \text{ °C}$.

x/x_0	Adsorción (milimoles/g adsorbente)	
	Iodo	Etanol
0	0	--
0,05	0,265	0,260
0,1	0,380	0,175
0,2	0,470	0,110
0,3	0,520	0,060
0,5	0,570	0,010
0,7	0,610	0

- x = fracción molar del iodo en la solución.

- x_0 = fracción molar del iodo en la solución saturada.

- Solubilidad del iodo en etanol = 19,8 g/100 g de solución (20 °C).

FS 2.4

ADSORCION RELATIVA

Construir con los datos que se dan a continuación, la curva de adsorción relativa para una mezcla de benceno y etanol (líquidos totalmente miscibles) sobre carbón.

DATOS:

x_{etanol} (fracción molar)	Adsorción (milimoles/g adsorbente)	
	Benceno	Etanol
0	3,00	0
0,1	2,60	0,82
0,2	2,55	1,00
0,4	2,48	1,10
0,6	2,37	1,19
0,8	2,10	1,52
0,9	1,48	2,40
1	0	4,60

FS 2.5

ADSORCION RELATIVA

En base a los datos de la tabla dada a continuación, correspondientes a la isoterma de adsorción relativa de una solución de iodo en ciclohexano sobre un adsorbente sólido, construir las curvas de adsorción de cada componente.

DATOS:

$(x/x_0)_{\text{Iodo}}$	$n_T^0 \Delta x_{\text{Iodo}}$ (milimoles/g adsorbente)
0	0
0,1	0,142
0,2	0,214
0,4	0,422
0,6	0,515
0,8	0,545

- x_0 = fracción molar del iodo en la solución saturada.
- Solubilidad del iodo en ciclohexano = 2,15 g/100 g de solución (20 °C).
- Area por molécula de ciclohexano = 48 Å².
- Area por molécula de iodo = 24 Å².
- Superficie específica del adsorbente = 84 m² / g.

FS 2.6

ADSORCION - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Evaluar la adsorción relativa $\Gamma_{1,2}$ en el equilibrio líquido-vapor del sistema propanol (1) - agua (2) a 40 °C cuando $y_1 = 0,18$.

DATOS:

x_1	y_1	P_T (mmHg)
0,0805	0,3476	80,700
0,1525	0,3689	82,636
0,3050	0,3645	82,403
0,4700	0,3861	82,122
0,5755	0,4227	80,600
0,7385	0,5284	74,322

0,8975	0,7371	62,218
--------	--------	--------

x_1	σ (dinas/cm)
0,00	72,2
0,01	52,5
0,02	41,8
0,05	30,5
0,10	26,3