



UNIDAD 1. CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD Y EQUILIBRIO

1. ¿Cuáles son las variables naturales de las energías interna, de Helmholtz y de Gibbs, de la entalpía y de la entropía?
2. ¿Cuáles son los criterios de espontaneidad y equilibrio que establecen la energía interna, de la entalpía, de la entropía y de las energías de Helmholtz y de Gibbs?
3. ¿Cómo varía la G con la temperatura a presión constante, y cómo varía con la presión a temperatura constante?
4. ¿Cómo se define el potencial químico?

Al final del estudio de esta unidad, el estudiante debe conocer los distintos potenciales termodinámicos, y los criterios de equilibrio y espontaneidad a través de ellos.

Videos correspondientes:

1. Bienvenida

https://drive.google.com/file/d/1D1byhgdy2MkcGuH573j8Cfq3ulJaC_9y/view?usp=sharing

2. Equilibrio Termodinámico. Definiciones y conceptos introductorios

<https://drive.google.com/file/d/1DDsisUrPF3RNMZYTCiyLc9DNHeYm2a2S/view?usp=sharing>

3. Equilibrio Termodinámico. Potenciales Termodinámicos

https://drive.google.com/file/d/1J71W4Hubyr5kjrc_6b5Id-SjugcgJ7gS/view?usp=sharing

Tema 4. Potencial Químico

<https://drive.google.com/file/d/1rgHNawSEFrtqVBKkpKyTftz2sirFjWir/view?usp=sharing>

UNIDAD 2. EQUILIBRIO QUÍMICO (SISTEMAS IDEALES)

1. ¿Cómo se define el equilibrio químico?
2. ¿Cuáles son los criterios termodinámicos para establecer que el sistema se encuentra en equilibrio químico?
3. ¿Cómo cambia la energía de Gibbs en una reacción química?
4. ¿Qué es la constante de equilibrio termodinámica?
5. ¿Cómo se obtiene la constante de equilibrio termodinámica para sistemas homogéneos y heterogéneos?
6. ¿Cómo se definen las constantes K_P , K_X y K_C ?
7. ¿Qué es el avance de reacción (grado de conversión)?
8. ¿Cómo se obtiene el avance de reacción para sistemas homogéneos y heterogéneos?
9. ¿Qué relación hay entre el avance de reacción y el grado de disociación de un ácido?
10. ¿Qué relación hay entre el avance de reacción y la cuantitatividad en una reacción?
11. ¿Qué implica que una reacción no esté en equilibrio químico?
12. ¿Cómo depende la constante de equilibrio con la temperatura?

Al término de esta unidad, el estudiante conocerá las condiciones termodinámicas del equilibrio químico, la definición de la constante de equilibrio, y la forma en que esta depende de la temperatura y la presión. Podrá realizar cálculos de las concentraciones al equilibrio en una reacción química.

Videos correspondientes:

1. Aplicación de la energía de Gibbs y del potencial químico a procesos químicos.
https://drive.google.com/file/d/1k_d0V5GyJqdHj1-k4hdhoZvFbkEWKuKv/view?usp=sharing
2. Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio
https://drive.google.com/file/d/1PYk_eatLu7yNsKw--mLWG3aUMJhnhSnm/view?usp=sharing
3. Factores que afectan a la constante de equilibrio, su dependencia con la presión, temperatura y concentración.
<https://drive.google.com/file/d/177iXFeZjXm7XKu-iyCwSXZOBScQ-QxVZ/view?usp=sharing>
4. Cálculo del grado de conversión para sistemas reaccionantes homogéneos y heterogéneos. Parte 1.
https://drive.google.com/file/d/1_FgJCpF2CXy19_6HaxyvZUJA00-Plok9/view?usp=sharing
5. Cálculo del grado de conversión para sistemas reaccionantes homogéneos y heterogéneos. Parte 2.

<https://drive.google.com/file/d/1P0yuNwVJ06rdo1KLTZ0nv5x9P3Ji4vqE/view?usp=sharing>

UNIDAD 3. EQUILIBRIO FÍSICO (SISTEMAS IDEALES).

1. ¿Qué es el equilibrio físico?
2. ¿Cuáles son los criterios termodinámicos para establecer que el sistema se encuentra en equilibrio físico? ¿Cómo cambia la energía de Gibbs en un cambio de fase?
3. ¿Cómo cambia el potencial químico en un cambio de fase?
4. ¿Qué es un diagrama de fases de un componente?
5. ¿Cómo se representa el potencial químico frente a la temperatura?
6. ¿Qué utilidad tiene un diagrama de fases de potencial químico vs temperatura?
7. ¿Qué describe la ecuación de Clapeyron en los equilibrios sólido-líquido, líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-sólido?
8. ¿Qué utilidad tiene un diagrama de fases de presión vs temperatura?
9. ¿Qué aproximaciones considera la ecuación de Clausius-Clapeyron en los equilibrios líquido-vapor y sólido-vapor?
10. ¿Qué es una ecuación empírica de presión de vapor en función de la temperatura?
11. ¿Qué representa la ecuación de Antoine? ¿Qué describe la regla de las fases de Gibbs?

Después de estudiar esta unidad, el estudiante conocerá las condiciones termodinámicas del equilibrio físico, y se aplicará al caso de equilibrio de fases. Conocerá los diagramas de fases y podrá hacer estimaciones de los puntos de coexistencia de fases en sistemas monocomponentes.

Videos correspondientes:

1. Criterios de equilibrios entre fases. Diagramas de fases de un componente. Parte 1.
https://drive.google.com/file/d/14LeEPm6wAVG01BI_dT7kWGAMVwOD_83Y/view?usp=sharing

2. Criterios de equilibrios entre fases. Diagramas de fases de un componente. Parte 2.
<https://drive.google.com/file/d/1Z9wFYzY601WfXhrXkurLzeg4Bumt66bP/view?usp=sharing>

3. Criterios de equilibrios entre fases. Diagramas de fases de un componente. Parte 3.
<https://drive.google.com/file/d/11goUG09r5RgIvRa0WoiqyhY83k2Ew1CW/view?usp=sharing>

4. Construcción de diagramas potencial químico en función de la temperatura.
https://drive.google.com/file/d/1_8ob-3NRvSexWhsCn3s_5ria9ETwhTIw/view?usp=sharing

5. Ecuación de Clapeyron

<https://drive.google.com/file/d/141pogvV6cyfKhA-ztutozoYoKhbz0cWu/view?usp=sharing>

6. Construcción de diagramas de fases

<https://drive.google.com/file/d/1-u8-Y-v8nF0hBb37e-bfQ9Z5sLYHwsGN/view?usp=sharing>

7. Ecuación de Clausius-Clapeyron

https://drive.google.com/file/d/1JfAh6kVcMto-f1BRI_2JEZwA7Ho1mIke/view?usp=sharing

8. Regla de las fases de Gibbs

https://drive.google.com/file/d/1IoLCmC0tLIo5G8_IGRVGk3X01kD5cAGn/view?usp=sharing

UNIDAD 4. SISTEMAS BINARIOS.

1. ¿Cuáles son los criterios termodinámicos en la formación de una disolución?
2. ¿Qué es una disolución de no electrolitos?
3. ¿Qué es soluto y disolvente en una disolución?
4. ¿Qué es una disolución ideal?
5. ¿Qué representa la Ley de Raoult?
6. ¿Cómo se obtiene la presión de vapor total en una disolución líquida con solutos no volátiles?
7. ¿Qué es un sistema binario con solutos no volátiles?
8. ¿Cómo cambia el potencial químico en la formación de una disolución con solutos no volátiles?
9. ¿Qué es una disolución diluida ideal?
10. ¿Cuáles son las propiedades coligativas?
11. ¿Cómo se determina la masa molar de una sustancia a partir de una propiedad coligativa?
12. ¿Qué es una disolución de electrolitos?
13. ¿Qué relación hay entre una disolución de electrolitos y las propiedades coligativas?
14. ¿Cómo cambia el potencial químico en la formación de una disolución con solutos volátiles?
15. ¿Cómo se representa la presión en función de la composición?
16. ¿Qué utilidad tiene un diagrama de fases de presión vs composición?
17. ¿Cómo se representa la temperatura en función de la composición?
18. ¿Qué utilidad tiene un diagrama de fases de temperatura vs composición?
19. ¿Cómo se obtiene la composición de cada sustancia en las fases líquida y vapor en un sistema en equilibrio físico?
20. ¿Qué representa la regla de la palanca?

21. ¿Qué significa que dos líquidos sean miscibles?
22. ¿Cómo se forma una disolución con líquidos totalmente miscibles?
23. ¿Qué significa la actividad de una sustancia?
24. ¿Qué representa el coeficiente de actividad de una sustancia?
25. ¿Cómo se determinan los coeficientes de actividad?
26. ¿Qué representa la Ley de Henry?
27. ¿Cómo se obtiene la presión de vapor total en una disolución líquida con solutos volátiles?

Al término de esta unidad, el estudiante conocerá las condiciones termodinámicas del equilibrio físico en sistemas de más de un componente, y se aplicará al caso de equilibrio de fases. Conocerá el efecto de un soluto sobre las propiedades de un disolvente. Conocerá los diagramas de fases de sistemas binarios y podrá hacer estimaciones de los puntos de coexistencia de fases de presión o temperatura en función de la composición.

Videos correspondientes:

1. Soluciones de no electrolitos. Parte 1

<https://drive.google.com/file/d/12fexBnhNnMsXYly26FBuyGnkzFpcCbiu/view?usp=sharing>

2. Soluciones de no electrolitos. Parte 2

https://drive.google.com/file/d/1zYPEtbuDDasuprgu0P9CZSnypv_H0goZ/view?usp=sharing

3. Sistemas binarios

https://drive.google.com/file/d/146ZXA7iMIVgh_pBh1bsfX0F8v4B8xxYj/view?usp=sharing

UNIDAD 5. CINÉTICA QUÍMICA.

1. ¿Qué estudia la Cinética Química?
2. ¿Qué es la cinética de una reacción química?
3. ¿Qué es la Ley de Rapidez de reacción?
4. ¿Qué es reacción compleja y elemental en cinética química?
5. ¿Qué es el orden y molecularidad de una reacción química?
6. ¿Qué representa la constante de rapidez?
7. ¿Qué factores afectan la rapidez de reacción?
8. ¿Cómo se modifica la rapidez de una reacción química por efecto de la temperatura?
9. ¿Qué representa la ecuación de Arrhenius?

10. ¿Cómo se obtienen la energía de activación y el factor pre-exponencial de Arrhenius?
11. ¿Cómo se determina el orden de reacción?
12. ¿Cómo se determina la constante de rapidez de una reacción química?
13. ¿Cómo se determina la constante de rapidez de pseudo-orden?
14. ¿Qué representa el tiempo de vida media?
15. ¿Qué utilidad tiene el tiempo de vida media en la Química?
16. ¿Qué establece la teoría de colisiones en una reacción química?
17. ¿Qué establece la teoría del estado de transición (TET) en una reacción química?
18. ¿Cómo se estudia el estado de transición de una reacción química?
19. ¿Qué relación hay entre el estado de transición y la fuerza iónica?
20. ¿Cómo se relaciona la Ley de Rapidez con el mecanismo de una reacción química?
21. ¿Cómo se deduce la Ley de Rapidez a partir de la aproximación del estado estacionario en un mecanismo de reacción?
22. ¿Cómo se deduce la Ley de Rapidez a partir de la aproximación del paso lento en un mecanismo de reacción?
23. ¿Cómo se establece un mecanismo de reacción a partir de la cinética química?
24. ¿Qué es catálisis?
25. ¿Qué es catalizador e inhibidor en una reacción química?
26. ¿Cómo modifica un catalizador la energía de activación de una reacción química?
27. ¿Cómo se estudia la catálisis homogénea y heterogénea en una reacción química?
28. ¿Qué es catálisis enzimática?
29. ¿Cómo se estudia la catálisis enzimática en una reacción química?
30. ¿Qué relación hay entre la catálisis y la teoría llave-cerradura para una enzima?
31. ¿Cómo es el mecanismo de Michaelis-Menten para la catálisis enzimática?

En esta unidad, el estudiante conocerá Los fundamentos de la cinética química, el significado de sus ecuaciones y su aplicación a sistemas catalíticos y enzimáticos.

Videos correspondientes:

1. Cinética Química. Parte 1.

<https://drive.google.com/file/d/1zY93Mwo0xBPgqYD0JM013f0HKY98q5d0/view?usp=sharing>

2. Cinética Química. Parte 2.

<https://drive.google.com/file/d/1jNMsjUzK0r9CW1UP6LTRLjMB9uRa71UX/view?usp=sharing>

3. Cinética Química. Parte 3.

https://drive.google.com/file/d/1B8fk4he737hX7E59v95wMPEX2Lpe_aV4/view?usp=sharing

4. Cinética Química. Parte 4.

<https://drive.google.com/file/d/1rD7Y6aA6QBau77Rkm1WMbV-P6gCJsY6C/view?usp=sharing>

5.2 Teoría de colisiones. Parte 1

https://drive.google.com/file/d/10i2SgZKGsjfct8UWzZ_oNjExVAa7Ka-m/view?usp=sharing

6. Teoría de colisiones. Parte 2

https://drive.google.com/file/d/1Cd4Cxxkfp0klmgek_CYejeK4F6g7HY-N7/view?usp=sharing

7. Teoría de colisiones. Parte 3

https://drive.google.com/file/d/1nnsVI4FU1cuh0N6FN8Cg5Vv_289fBDTh/view?usp=sharing

8. Catálisis. Parte 1

<https://drive.google.com/file/d/1fhaEm652zCMHD54hhENfwTyvmnkWuFge/view?usp=sharing>

9. Catálisis. Parte 2

<https://drive.google.com/file/d/10V0ucVxSq8XFdQfL739-bqXcnCPPWceS/view?usp=sharing>

10. Catálisis. Parte 3

<https://drive.google.com/file/d/1bWWae3yyMfkz87J3p0BMLxj8sZyPE8X9/view?usp=sharing>

11. Catálisis. Parte 4

<https://drive.google.com/file/d/1LY9qSBneM1isyf5wDrGVyIUrdGtN2GOA/view?usp=sharing>

12. Catálisis enzimática. Parte 1

https://drive.google.com/file/d/1FyI_C0k1r8dFuXt73Rc2cYHrSCSwSWTx/view?usp=sharing

13. Catálisis enzimática. Parte 2

<https://drive.google.com/file/d/1jSvGzq8sskF7n9sMniGnkAh5qZZI9SNK/view?usp=sharing>

Bibliografía Básica

1. Engel, T.; Reid, P.; Hehre, W. Química Física. Pearson Addison Wesley. España 2006.
2. Chang, R. Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas. 3^a ed. Mc-Graw-Hill Interamericana. México 2008.

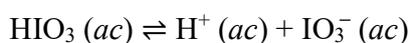
3. Atkins, P.; De Paula, J. Physical Chemistry. 9th ed. W. H. Freeman and Company. New York 2010.
4. Trapp, Ch.; Cady, M.; Giunta, C. Student solutions manual to accompany Atkins? Physical Chemistry. 9th ed. W. H. Freeman and Company. Great Britain 2010.
5. Levine, I. N. Fisicoquímica 6^a ed. McGraw-Hill, 2014.
6. Laidler, K. J. Fisicoquímica, 1^a ed. México, CECSA, 1997.

Bibliografía Complementaria

1. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. Physical Chemistry. A molecular approach. University Science Books. Sausalito, California, 1997.
2. Castellan, F. W. Fisicoquímica, 2^a ed. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1987.
3. Laidler, K. J. Chemical Kinetics, 3rd ed. Pearson Education Company, New York, 1987.

EJEMPLOS DE EJERCICIOS Y SU RESOLUCIÓN. ESTOS EJERCICIOS MUESTRAN EL NIVEL DE LOS PROBLEMAS A RESOLVER EN LOS EXÁMENES EXTRAORDINARIOS. EN LOS TEXTOS RECOMENDADOS, HAY MULTITUD DE PROBLEMAS QUE PUEDEN REVISAR PARA SU PREPARACIÓN.

1. Una masa de 3.52 g de ácido yódico (HIO_3) ($M = 175.91 \text{ g/mol}$), se coloca dentro de un matraz aforado de 100 mL y posteriormente se agrega agua hasta completar el aforo, a la temperatura ambiente de 20°C y a una presión de 1 atm. La reacción de disociación de este ácido en agua que se lleva a cabo es la siguiente:



La expresión de la dependencia de la constante de equilibrio de disociación de este ácido en agua con la temperatura a 1 atm, fue determinada con información experimental, la cual es:

$$\ln K_a = \frac{1400.5}{T} - 6.14 \quad \text{donde } T \text{ (K)}$$

- A) Obtenga K_a y ΔG_r^0 (en J/mol) a 20°C .
 B) Determine ΔH_r^0 (en J/mol) y ΔS_r^0 (en J/mol·K) a 20°C .
 C) Calcule las concentraciones al equilibrio (en mol/L) de todas las especies químicas a 20°C .

Resolución:

A) $t = 20^\circ\text{C}$, $T = 293.15 \text{ K}$

$$\ln K_a = \frac{1400.5}{T} - 6.14 \quad K_a = \exp\left[\frac{1400.5}{T} - 6.14\right] \quad K_a = \exp\left[\frac{1400.5}{293.15 \text{ K}} - 6.14\right] = 0.26$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a = -(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(293.15 \text{ K}) \ln(0.26) = 3320.95 \text{ J/mol}$$

B) De la ecuación de van't Hoff: $\left(\frac{d \ln K_a}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{d \ln K_a}{dT}\right)_p = RT^2 \frac{d}{dT} \left[\frac{1400.5}{T} - 6.14\right] = RT^2 \left[-\frac{1400.5}{T^2}\right] = -1400.5R$$

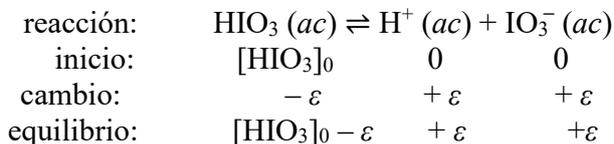
$$\Delta H_r^0 = -1400.5R = -(1400.5 \text{ K})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -11643.76 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad \Delta S_r^0 = \frac{\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0}{T} = \frac{(-11643.76 \text{ J/mol}) - (3320.95 \text{ J/mol})}{(293.15 \text{ K})} = -51.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

C) $m_{\text{HIO}_3} = 3.52 \text{ g}$ $M_{\text{HIO}_3} = 175.91 \text{ g/mol}$ $V_{\text{HIO}_3} = (100 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right) = 0.1 \text{ L}$

$$n_{\text{HIO}_3} = \frac{m_{\text{HIO}_3}}{M_{\text{HIO}_3}} = \frac{3.52 \text{ g}}{175.91 \text{ g/mol}} = 0.020 \text{ mol} \quad [\text{HIO}_3]_0 = \frac{n_{\text{HIO}_3}}{V_{\text{HIO}_3}} = \frac{0.020 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.20 \text{ mol/L}$$

Planteando la tabla de variación de especies en términos del avance de reacción ε , se tiene que:



Las concentraciones al equilibrio son:

$$\begin{aligned} [\text{HIO}_3] &= [\text{HIO}_3]_0 - \varepsilon = 0.20 - \varepsilon \\ [\text{H}^+] &= \varepsilon \\ [\text{IO}_3^-] &= \varepsilon \end{aligned}$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{IO}_3^-]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{(\varepsilon)(\varepsilon)}{(0.20 - \varepsilon)} = \frac{\varepsilon^2}{(0.20 - \varepsilon)}$$

Despejando el avance de reacción ε : $K_a(0.20 - \varepsilon) = \varepsilon^2$ o bien: $0.20K_a - \varepsilon K_a = \varepsilon^2$

Por lo tanto: $\varepsilon^2 + \varepsilon K_a - 0.20K_a = 0$ pero: $K_a = 0.26$ entonces:

$$\varepsilon^2 + 0.26\varepsilon - (0.20)(0.26) = 0 \quad \text{y al simplificar:} \quad \varepsilon^2 + 0.26\varepsilon - 0.051 = 0$$

Resolviendo:

$$\varepsilon = \frac{-0.26 \pm \sqrt{(-0.26)^2 - 4(1)(-0.051)}}{2(1)} = \frac{-0.26 \pm 0.520}{2}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{-0.26 + 0.520}{2} = 0.132 \quad \varepsilon_2 = \frac{-0.26 - 0.520}{2} = -0.388$$

Por lo tanto, la raíz que posee significado físico es: $\varepsilon = 0.132 \text{ mol/L}$

Las concentraciones molares al equilibrio, son:

$$[\text{HIO}_3] = [\text{HIO}_3]_0 - \varepsilon = 0.20 - \varepsilon = 0.20 \text{ mol/L} - 0.132 \text{ mol/L} = 0.068 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \varepsilon = 0.132 \text{ mol/L}$$

$$[\text{IO}_3^-] = \varepsilon = 0.132 \text{ mol/L}$$

2. El I_2 tiene un cambio de entalpía molar de fusión de 18.03 kJ/mol, mientras que el cambio de entalpía molar de vaporización es de 43.67 kJ/mol (considerando que ambos son constantes ante el cambio de temperatura). Si se sabe que esta sustancia a 1 atm tiene una temperatura de sublimación de 161.2°C, calcule:

A) La temperatura de sublimación de esta sustancia (en °C) a la presión atmosférica de la Ciudad de México de 0.77 atm.

B) La presión a la que se sublimará el I_2 (en atm) a 100°C.

Resolución:

$$\Delta H_{m, fus} = 18.03 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{m, vap} = 43.67 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{m,sub} = \Delta H_{m,fus} + \Delta H_{m,vap} = 18.03 \text{ kJ/mol} + 43.67 \text{ kJ/mol} = 61.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{m,sub} = (61.7 \text{ kJ/mol}) \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 61700 \text{ J/mol}$$

A) $P_1 = 1 \text{ atm}$

De la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$T_1 = 161.2^\circ\text{C} = 434.35 \text{ K}$$

$$P_2 = 0.77 \text{ atm}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{m,sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ despejando } T_2:$$

$$T_2 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{m,sub}} \ln \frac{P_2}{P_1} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{434.35 \text{ K}} - \left(\frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{61700 \text{ J/mol}} \right) \ln \left(\frac{0.77 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right) \right]^{-1} = 427.81 \text{ K}$$

$$T_2 = 427.81 \text{ K} = 154.66^\circ\text{C}$$

B) $P_1 = 1 \text{ atm}$

De la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$T_1 = 161.2^\circ\text{C} = 434.35 \text{ K}$$

$$T_2 = 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{m,sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ despejando } P_2:$$

$$P_2 = P_1 \exp \left[-\frac{\Delta H_{m,sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = (1 \text{ atm}) \exp \left[-\frac{61700 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{434.35 \text{ K}} \right) \right]$$

$$P_2 = 0.06 \text{ atm}$$

3. Una mezcla de estireno (C_8H_8) ($M = 104.15 \text{ g/mol}$) y etilbenceno (C_8H_{10}) ($M = 106.17 \text{ g/mol}$), se almacena inicialmente en fase líquida a 120°C al interior de un tanque. Cuando se establece el equilibrio, una parte de la fase líquida se evapora, alcanzando una presión total de 435.8 mm Hg .

Las líneas de equilibrio líquido-vapor para ambas sustancias puras pueden ser descritas mediante la ecuación de Antoine, cuyas constantes se presentan en la siguiente tabla:

$$\log(P^\circ/\text{mmHg}) = A - \frac{B}{t(^{\circ}\text{C}) + C}$$

Sustancia:	A	B(°C)	C(°C)
estireno	7.1402	1574.51	224.09
etilbenceno	6.9572	1424.25	213.21

A) Si la mezcla se comporta idealmente, calcule la fracción mol de la fase líquida y de la fase vapor para el estireno.

B) ¿Cuál sería la fracción mol de estireno de la mezcla líquida original en el tanque, si se colocaron al interior de este 10 kmol en total y se evaporaron 3 kmol ?

C) Obtenga la entalpía molar de evaporación del estireno puro a 120°C .

D) Determine la entropía molar de evaporación del etilbenceno puro a 120°C .

Resolución:

Definiendo como componente 1 al estireno (C_8H_8) y componente 2 al etilbenceno (C_8H_{10}), entonces, se calculan las presiones de vapor de cada componente puro a la temperatura $t = 120^\circ\text{C}$ con la ecuación de Antoine:

$$\log P_1^0 = 7.1402 - \frac{1574.51}{t + 224.09} \quad , \quad P_1^0 = 10^{\left[7.1402 - \frac{1574.51}{t + 224.09}\right]} = 10^{\left[7.1402 - \frac{1574.51}{120^\circ\text{C} + 224.09}\right]} = 366.7 \text{ mm Hg}$$

$$\log P_2^0 = 6.9572 - \frac{1424.25}{t + 213.21} \quad , \quad P_2^0 = 10^{\left[6.9572 - \frac{1424.25}{t + 213.21}\right]} = 10^{\left[6.9572 - \frac{1424.25}{120^\circ\text{C} + 213.21}\right]} = 481.8 \text{ mm Hg}$$

A) $P_{total} = 435.8 \text{ mm Hg}$.

De la ecuación de la línea de burbuja:

$$x_1 = \frac{P_{total} - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} = \frac{435.8 \text{ mm Hg} - 481.8 \text{ mm Hg}}{366.7 \text{ mm Hg} - 481.8 \text{ mm Hg}} = 0.400$$

De la igualdad de la ley de Raoult y la ley de Dalton:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_{total}} = \frac{(0.400)(481.8 \text{ mm Hg})}{(435.8 \text{ mm Hg})} = 0.336$$

B) $n_{total} = 10 \text{ kmol}$; $n_{total}^V = 3 \text{ kmol}$; $n_{total}^L = 7 \text{ kmol}$; $x_1 = 0.400$; $y_1 = 0.336$

De la regla de la palanca:

$$z_1 = \frac{x_1 n_{total}^L + y_1 n_{total}^V}{n_{total}} = \frac{(0.400)(7 \text{ kmol}) + (0.336)(3 \text{ kmol})}{(10 \text{ kmol})} = 0.381$$

C) De la ecuación de Clausius-Clapeyron en forma diferencial: $\frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2}$

O bien: $\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT}$ De la ecuación de Antoine: $\log P^0 = A - \frac{B}{t^\circ\text{C} + C}$

Pero: $t^\circ\text{C} = T(\text{K}) - 273.15$ y al sustituir en la ecuación de Antoine:

$$\log P^0 = A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C}$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos del cambio de base: $\log P^0 = \frac{\ln P^0}{\ln 10} \approx \frac{\ln P^0}{2.302}$

$$\frac{\ln P^0}{2.302} = A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C} \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 2.302 \left[A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C} \right]$$

Sustituyendo datos: $A = 7.1302$; $B = 1574.51$ y $C = 224.09$.

$$\ln P^0 = 2.302 \left[7.1302 - \frac{1574.51}{T(\text{K}) - 273.15 + 224.09} \right] \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 16.4409 - \frac{3625.44}{T(\text{K}) - 49.06}$$

$$\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left[16.4409 - \frac{3625.44}{T - 49.06} \right] = RT^2 \left[\frac{d}{dT} (16.4409) - 3625.44 \frac{d}{dT} (T - 49.06)^{-1} \right]$$

$$\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 [3625.44(T - 49.06)^{-2} (1)]$$

$$\Delta H_{m,vap} = RT^2 \left[\frac{3625.44}{(T - 49.06)^2} \right] \text{ Si } t = 120^\circ\text{C, o bien } T = 393.15 \text{ K, } R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta H_{m,vap} = (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(393.15 \text{ K})^2 \left[\frac{3625.44}{(393.15 \text{ K} - 49.06)^2} \right] = 39349.90 \text{ J/mol}$$

D) De la ecuación de Clausius-Clapeyron en forma diferencial: $\frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2}$

O bien: $\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT}$ pero: $\Delta S_{m,vap} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{T}$ dividiendo entre T :

$$\Delta S_{m,vap} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{T} = \frac{RT^2}{T} \frac{d \ln P^0}{dT} \text{ por lo tanto: } \Delta S_{m,vap} = RT \frac{d \ln P^0}{dT}$$

Por otra parte, de la ecuación de Antoine: $\log P^0 = A - \frac{B}{t^\circ\text{C} + C}$

Pero: $t^\circ\text{C} = T(\text{K}) - 273.15$ y al sustituir en la ecuación de Antoine:

$$\log P^0 = A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C}$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos del cambio de base: $\log P^0 = \frac{\ln P^0}{\ln 10} \approx \frac{\ln P^0}{2.302}$

$$\frac{\ln P^0}{2.302} = A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C} \text{ o bien: } \ln P^0 = 2.302 \left[A - \frac{B}{T(\text{K}) - 273.15 + C} \right]$$

Sustituyendo datos: $A = 6.9572$; $B = 1424.25$ y $C = 213.21$.

$$\ln P^0 = 2.302 \left[6.9572 - \frac{1424.25}{T(\text{K}) - 273.15 + 213.21} \right] \text{ o bien: } \ln P^0 = 16.0195 - \frac{3279.46}{T(\text{K}) - 59.94}$$

$$\Delta S_{m,vap} = RT \frac{d \ln P^0}{dT} = RT \frac{d}{dT} \left[16.0195 - \frac{3279.46}{T - 59.94} \right] = RT \left[\frac{d}{dT} (16.0195) - 3279.46 \frac{d}{dT} (T - 59.94)^{-1} \right]$$

$$\Delta S_{m,vap} = RT \frac{d \ln P^0}{dT} = RT [3279.46(T - 59.94)^{-2} (1)] = \frac{3279.46RT}{(T - 59.94)^2}$$

$$\Delta S_{m,vap} = RT \left[\frac{3279.46}{(T - 59.94)^2} \right] \text{ Si } t = 120^\circ\text{C, o bien } T = 393.15 \text{ K, } R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta S_{m,vap} = (8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(393.15 \text{ K}) \left[\frac{3279.46}{(393.15 \text{ K} - 59.94)^2} \right] = 96.55 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

4. Una disolución inyectable, contiene 10 g de MgCl_2 ($M = 95.211 \text{ g/mol}$) por cada 100 g de H_2O como disolvente. Para el agua, las entalpías de fusión y de evaporación son respectivamente 80 y 540 cal/g, mientras que los puntos normales de fusión y ebullición son 0 y 100°C respectivamente a 1 atm de presión. Al realizar una prueba de control de calidad, se determinó experimentalmente que la disolución acuosa de este electrolito ebulle a 101.6°C . Considere que la densidad del disolvente es de 1 g/cm^3 .

- A) ¿Cuál es el factor de van't Hoff y el grado de disociación de este electrolito?
 B) ¿Cuánto vale la presión osmótica de la disolución acuosa (en atm) para este electrolito a 300 K?
 C) ¿Cuál es la temperatura de fusión de la disolución acuosa de este electrolito (en $^\circ\text{C}$)?

Resolución:

disolvente: componente 1; soluto: componente 2.

$$m_2 = 10 \text{ g}; \quad M_2 = 95.211 \text{ g/mol}; \quad m_1 = 100 \text{ g} = 0.1 \text{ kg}; \quad \rho_1 = 1 \text{ g/cm}^3;$$

$$T_{fus}^0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}; \quad T_{eb}^0 = 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}; \quad \lambda_{fus} = 80 \text{ cal/g}; \quad \lambda_{vap} = 540 \text{ cal/g}.$$

$$\Delta H_{m,fus} = \lambda_{fus} M_{H_2O} \left(80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) = 6025.0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{m,vap} = \lambda_{vap} M_{H_2O} \left(540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) = 40668.5 \text{ J/mol}$$

$$m_1 = (100 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 0.1 \text{ kg}; \quad \rho_1 = \frac{m_1}{V_1} \quad \text{o bien:} \quad V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 100 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = (100 \text{ cm}^3) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \right) = 0.1 \text{ L}; \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{10 \text{ g}}{95.211 \text{ g/mol}} = 0.105 \text{ mol}$$

$$\text{Molalidad del } \text{MgCl}_2: \quad b_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{0.105 \text{ mol}}{0.1 \text{ kg}} = 1.050 \text{ mol/kg}$$

$$\text{A) } T_{eb}^0 = 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}; \quad T_{eb} = 101.6^\circ\text{C} = 374.65 \text{ K}; \quad \Delta H_{m,vap} = 40668.5 \text{ J/mol}$$

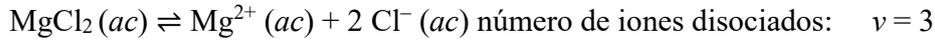
$$\text{Aumento de la temperatura de ebullición: } \Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0 = 374.65 \text{ K} - 373.15 \text{ K} = 1.5 \text{ K}$$

Constante ebulloscópica:

$$K_b = \frac{R(T_{eb}^0)^2 M_1}{\Delta H_{m,vap}} = \frac{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(373.15 \text{ K})^2 (18 \text{ g/mol})}{(40668.5 \text{ J/mol})} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 0.52 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$$

De la ecuación para el aumento de la temperatura de ebullición para disoluciones de electrolitos, despejando el factor de van't Hoff i :

$$\Delta T_{eb} = iK_b b_2 \text{ por lo tanto: } i = \frac{\Delta T_{eb}}{K_b b_2} = \frac{(1.5 \text{ K})}{(0.52 \text{ kg} \cdot \text{K/mol})(1.05 \text{ mol/kg})} = 2.75$$



El grado de disociación es: $\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} = \frac{2.75-1}{3-1} = 0.873$ o bien el MgCl_2 se disocia el 87.3%

B) $n_2 = 0.105 \text{ mol}$; $V_1 = 0.1 \text{ L}$; $T = 300 \text{ K}$; $i = 2.75$:

De la ecuación de la presión osmótica para disoluciones de electrolitos:

$$\pi = \frac{i n_2 R T}{V_1} = \frac{(2.75)(0.105 \text{ mol})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{(0.1 \text{ L})} = 71.0 \text{ atm}$$

C) $T_{fus}^0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$; $\Delta H_{m.fus} = 6025.0 \text{ J/mol}$; $M_1 = 18 \text{ g/mol}$

Constante crioscópica:

$$K_f = \frac{R(T_{fus}^0)^2 M_1}{\Delta H_{m.fus}} = \frac{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273.15 \text{ K})^2 (18 \text{ g/mol})}{(6025.0 \text{ J/mol})} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 1.86 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$$

De la ecuación para el aumento de la temperatura de fusión para disoluciones de electrolitos:

$$\Delta T_{fus} = iK_f b_2 = (2.75)(1.86 \text{ kg} \cdot \text{K/mol})(1.05 \text{ mol/kg}) = 5.4 \text{ K}$$

$$\Delta T_{fus} = (5.4 \text{ K}) \left(\frac{1^\circ\text{C}}{1 \text{ K}} \right) = 5.4^\circ\text{C}$$

Abatimiento de la temperatura de fusión: $\Delta T_{fus} = T_{fus}^0 - T_{fus}$ despejando: $T_{fus} = T_{fus}^0 - \Delta T_{fus}$

$$T_{fus} = T_{fus}^0 - \Delta T_{fus} = 0^\circ\text{C} - 5.4^\circ\text{C} = -5.4^\circ\text{C}$$

5. La vitamina B₆ (piridoxina) se descompone obedeciendo una cinética de primer orden. La dependencia de las constantes de rapidez con la temperatura se muestra en la tabla de abajo.

$T / (^\circ\text{C})$	0	25	50
$k / (\text{semanas}^{-1})$	0.053	0.102	0.178

A) Obtenga la energía de activación (en J/mol) y el factor preexponencial (en semanas^{-1}).

B) Determine el tiempo de vida media de la vitamina B₆ (en semanas) a la temperatura ambiente de 35°C.

C) ¿En cuánto tiempo (en semanas) se descompondrá el 20 % de la concentración inicial de la vitamina B₆ a la temperatura de refrigeración de 4°C?

D) ¿A qué temperatura, el tiempo de vida media de la vitamina B₆ será de 9 semanas?

Resolución:

A) Construcción de la tabla para obtener los parámetros cinéticos (a través de una regresión lineal)

T (°C)	k (sem^{-1})	T (K)	$1/T$ (K^{-1})	$\ln k$	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	y_i^2
0	0.053	273.15	3.661×10^{-3}	-2.937	3.661×10^{-3}	-2.937	-1.075×10^{-2}	1.340×10^{-5}	8.629
25	0.102	298.15	3.354×10^{-3}	-2.283	3.354×10^{-3}	-2.283	-7.656×10^{-3}	1.125×10^{-5}	5.211
50	0.178	323.15	3.095×10^{-3}	-1.726	3.095×10^{-3}	-1.726	-5.341×10^{-3}	3.423×10^{-5}	16.819

Cálculo de las sumas:

$$N = 3; \quad \sum x_i = 1.011 \times 10^{-2} \quad \sum y_i = -6.946;$$

$$\sum x_i \cdot y_i = -2.375 \times 10^{-2}; \quad \sum x_i^2 = 3.423 \times 10^{-5}; \quad \sum y_i^2 = 16.819$$

De la ecuación de Arrhenius de la dependencia de la constante de rapidez con la temperatura:

$k = Ae^{-E_a/RT}$ aplicando un cambio de variable para linealizar el modelo:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \text{ por comparación de términos: } y = mx + b$$

$$\text{Donde: } y = \ln k; \quad x = \frac{1}{T}; \quad m = -\frac{E_a}{R}; \quad b = \ln A$$

La pendiente m se calcula como:

$$m = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(3)(-2.375 \times 10^{-2}) - (1.011 \times 10^{-2})(-6.946)}{(3)(3.423 \times 10^{-5}) - (1.011 \times 10^{-2})^2} = -2138.55 \text{ K}$$

La ordenada al origen b se calcula como:

$$b = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(3.423 \times 10^{-5})(-6.946) - (1.011 \times 10^{-2})(-2.375 \times 10^{-2})}{(3)(3.423 \times 10^{-5}) - (1.011 \times 10^{-2})^2} = 4.89$$

El coeficiente de correlación de Pearson es:

$$r = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2][N(\sum y_i^2) - (\sum y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{(3)(-2.375 \times 10^{-2}) - (1.011 \times 10^{-2})(-6.946)}{\sqrt{[(3)(3.423 \times 10^{-5}) - (1.011 \times 10^{-2})^2][(3)(16.819) - (-6.946)^2]}} = -0.9999$$

De la pendiente: $m = -\frac{E_a}{R}$ y por lo tanto, la energía de activación es:

$$E_a = -mR = -(-2138.55 \text{ K})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 17779.87 \text{ J/mol}$$

De la ordenada al origen: $b = \ln A$ y por lo tanto, el factor preexponencial es:

$$A = e^b = e^{4.89} = 133.11 \text{ semanas}^{-1}$$

B) $T = 35^\circ\text{C} = 308.15 \text{ K}$. De la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} = (133.11 \text{ semanas}^{-1}) \exp\left[\frac{-(17779.87 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(308.15 \text{ K})}\right] = 0.129 \text{ semanas}^{-1}$$

Como la reacción es de orden uno con respecto a la degradación de la vitamina B₆, entonces, su tiempo de vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{133.11 \text{ semanas}^{-1}} = 5.38 \text{ semanas}$$

C) $T = 4^\circ\text{C} = 277.15 \text{ K}$. De la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} = (133.11 \text{ semanas}^{-1}) \exp\left[\frac{-(17779.87 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(277.15 \text{ K})}\right] = 0.059 \text{ semanas}^{-1}$$

Como la reacción es de orden uno con respecto a la degradación de la vitamina B₆, entonces, si se consumió el 20% de la concentración inicial de la vitamina B₆, queda el 80% en ese instante de tiempo t , es decir: $C = 0.80C_0$. Por lo tanto:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \text{ y por consiguiente: } \ln\left(\frac{0.80C_0}{C_0}\right) = -kt \text{ o bien: } \ln(0.80) = -kt \text{ despejando } t:$$

$$t = \frac{-\ln(0.80)}{k} = \frac{-\ln(0.80)}{133.11 \text{ semanas}^{-1}} = 3.76 \text{ semanas}$$

D) $t_{1/2} = 9 \text{ semanas}$. Como la reacción es de orden uno, entonces, la ecuación del tiempo de vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ o bien: } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{9 \text{ semanas}} = 0.077 \text{ semanas}^{-1}$$

De la ecuación de Arrhenius: $k = Ae^{-E_a/RT}$. Despejando la temperatura:

$$T = -\frac{E_a}{R \ln \frac{k}{A}} = \frac{-(17779.87 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \ln\left(\frac{0.077 \text{ semanas}^{-1}}{103.11 \text{ semanas}^{-1}}\right)} = 286.86 \text{ K} = 13.71^\circ\text{C}$$

6. El cambio de entropía específico de fusión del Hg en su punto normal de fusión a -38.9°C , vale $0.012 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$. Las densidades del Hg (s) y del Hg (l) a -38.9°C y 1 atm son, respectivamente 14.193 y 13.390 g/cm^3 . Calcule:

A) El punto de fusión del Hg (en $^\circ\text{C}$), a una presión de 800 atm (1 punto).

B) La presión (en atm), para que la temperatura de fusión es de -36.5°C (1 punto).

$$\Delta S_{fus} = 0.012 \text{ cal/g} \cdot \text{K}; \quad M = 200.59 \text{ g/mol}$$

$$\Delta S_{m,fus} = M \Delta S_{fus} = \left(\frac{200.59 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left(0.012 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right) \left(\frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) = 10.07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$T_1 = -38.9^{\circ}\text{C} = 234.25 \text{ K}$$

$$P_1 = (1 \text{ atm}) \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 101325 \text{ Pa}$$

$$\Delta S_{m,fus} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{T_1} \text{ despejando el cambio de entalpía molar de fusión:}$$

$$\Delta H_{m,fus} = T_1 \Delta S_{m,fus} = (234.25 \text{ K})(10.07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 2359.18 \text{ J/mol}$$

$$\rho^S = 14.193 \text{ g/cm}^3; \quad \rho^S = \frac{M}{V_m^S}; \quad V_m^S = \frac{M}{\rho^S} = \frac{200.59 \text{ g/mol}}{14.193 \text{ g/cm}^3} = 14.13 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\rho^L = 13.390 \text{ g/cm}^3; \quad \rho^L = \frac{M}{V_m^L}; \quad V_m^L = \frac{M}{\rho^L} = \frac{200.59 \text{ g/mol}}{13.390 \text{ g/cm}^3} = 14.98 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V_{m,fus} = V_m^L - V_m^S = 14.980 \text{ cm}^3/\text{mol} - 14.130 \text{ cm}^3/\text{mol} = 0.848 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V_{m,fus} = \left(0.848 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \right) = 8.476 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

A) $T_1 = 234.25 \text{ K}; P_1 = 101325 \text{ Pa}$

$$P_2 = (800 \text{ atm}) \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 8.106 \times 10^7 \text{ Pa}.$$

De la ecuación de Clapeyron para el equilibrio sólido-líquido:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus}} \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ despejando } T_2: \quad T_2 = T_1 \exp \left[\frac{\Delta V_{m,fus} (P_2 - P_1)}{\Delta H_{m,fus}} \right]$$

$$T_2 = (234.25 \text{ K}) \exp \left[\frac{(8.476 \times 10^{-7} \text{ m}^3)(8.106 \times 10^7 \text{ Pa} - 101325 \text{ Pa})}{2359.18 \text{ J/mol}} \right] = 241.16 \text{ K} = -32.0^{\circ}\text{C}$$

B) $T_1 = 234.25 \text{ K}; P_1 = 101325 \text{ Pa}$

$$T_2 = -36.5^{\circ}\text{C} = 236.65 \text{ K}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus}} \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ o bien:}$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{m,fus}}{\Delta V_{m,fus}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 101325 \text{ Pa} + \frac{2359.18 \text{ J/mol}}{8.476 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}} \ln \left(\frac{236.65 \text{ K}}{234.25 \text{ K}} \right) = 2.847 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$P_2 = (2.847 \times 10^7 \text{ Pa}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} \right) = 281.02 \text{ atm}$$

7. El ácido acético se disocia de la siguiente manera:



Si el ΔH_r^0 de disociación para el ácido acético en disolución acuosa es -385 J/mol , y sabiendo que el ΔS_r^0 de disociación es $-92.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

A) Calcule el valor de ΔG_r^0 (en J/mol) y el de la constante de equilibrio K a $pH=7$ para la disociación del ácido acético a 25°C y 1 bar .

B) Si se prepara una disolución de ácido acético a una concentración inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, ¿cuáles serían las concentraciones al equilibrio a 25°C y 1 bar ?

C) ¿Cuál sería el valor de la constante de equilibrio K si la disociación se diera en un día soleado en Hermosillo, Sonora, donde la temperatura promedio es de 41°C en el verano?

Resolución:

Suponga que el ΔH_r^0 de disociación es constante.

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}; \quad T_2 = 41^\circ\text{C} = 314.15 \text{ K}; \quad \Delta H_r^0 = -385 \text{ J/mol}; \quad \Delta S_r^0 = -92.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

$$\text{A) } \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -385 \text{ J/mol} - (298.15 \text{ K})(-92.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 27293.88 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a \text{ y por lo tanto: } K_a = \exp\left[\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right] = \left[\frac{-27193.88 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298.15 \text{ K})}\right] = 1.720 \times 10^{-5}$$

$$\text{B) } [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0.001 \text{ mol/L}$$

Planteando la tabla de variación de especies en términos del avance de reacción ε , se tiene que:

reacción:	$\text{CH}_3\text{COOH} (ac)$	\square	$\text{CH}_3\text{COO}^- (ac)$	$+$	$\text{H}^+(ac)$
inicio:	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$		0		0
cambio:	$-\varepsilon$		$+\varepsilon$		$+\varepsilon$
equilibrio:	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - \varepsilon$		ε		ε

Las concentraciones al equilibrio son:

La expresión de la constante de equilibrio

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - \varepsilon = 0.001 - \varepsilon \\ [\text{H}^+] &= \varepsilon \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \varepsilon \end{aligned} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\varepsilon)(\varepsilon)}{(0.001 - \varepsilon)} = \frac{\varepsilon^2}{(0.001 - \varepsilon)}$$

$$\text{Despejando el avance de reacción } \varepsilon: \quad K_a(0.001 - \varepsilon) = \varepsilon^2 \text{ o bien: } 0.001K_a - \varepsilon K_a = \varepsilon^2$$

Por lo tanto: $\varepsilon^2 + \varepsilon K_a - 0.001K_a = 0$ pero: $K_a = 1.720 \times 10^{-5}$ entonces:

$$\varepsilon^2 + 1.720 \times 10^{-5} \varepsilon - (0.001)(1.720 \times 10^{-5}) = 0 \text{ y al simplificar:}$$

$$\varepsilon^2 + 1.720 \times 10^{-5} \varepsilon - 1.720 \times 10^{-8} = 0 \text{ Resolviendo:}$$

$$\varepsilon = \frac{-1.720 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(-1.720 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-1.720 \times 10^{-8})}}{2(1)} = \frac{-1.720 \times 10^{-5} \pm 2.629 \times 10^{-4}}{2}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{-1.720 \times 10^{-5} + 2.629 \times 10^{-4}}{2} = 1.228 \times 10^{-4} \quad \varepsilon_2 = \frac{-0.26 - 0.520}{2} = -1.400 \times 10^{-4}$$

Por lo tanto, la raíz que posee significado físico es: $\varepsilon = 1.228 \times 10^{-4}$ mol/L

Las concentraciones molares al equilibrio son:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - \varepsilon = 0.001 - \varepsilon = 0.001 - 1.228 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 8.772 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \varepsilon = 1.228 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \varepsilon = 1.228 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

C) $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$; $K_{a,1} = 1.720 \times 10^{-5}$; $T_2 = 41^\circ\text{C} = 314.15 \text{ K}$; $\Delta H_r^0 = -385 \text{ J/mol}$.

De la ecuación de van't Hoff con $\Delta H_r^0 = cte$:

$$\ln \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ despejando } K_{a,2}: K_{a,2} = K_{a,1} \exp \left[-\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \text{ o bien:}$$

$$K_{a,2} = (1.720 \times 10^{-5}) \exp \left[-\left(\frac{-385 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \right) \left(\frac{1}{314.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right] = 1.707 \times 10^{-5}$$

8. En un reactor intermitente un líquido A se descompone de la forma: $\text{A} \rightarrow \text{B}$. Si en 5 min se descompone el 50 % del reactivo A, y considerando que la concentración inicial del reactivo A es de 1 mol/cm³:

A) Obtenga el tiempo necesario (en min) para que la descomposición sea del 75%, si la reacción es de primer orden respecto al reactivo A.

B) ¿Cuál sería el tiempo necesario (en min) para que la descomposición sea del 75%, si la reacción ahora es de segundo orden respecto al reactivo A?

Resolución:

A) $[\text{A}]_0 = 1 \text{ mol/cm}^3$; $[\text{A}] = 0.5[\text{A}]_0 = (0.50)(1 \text{ mol/cm}^3) = 0.50 \text{ mol/cm}^3$; $t = 5 \text{ min}$.

Para el modelo de orden uno: $\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$ despejando k :

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -\frac{1}{5 \text{ min}} \ln \left(\frac{0.5 \text{ mol/cm}^3}{1 \text{ mol/cm}^3} \right) = 0.139 \text{ min}^{-1}$$

$[\text{A}]_0 = 1 \text{ mol/cm}^3$; $[\text{A}] = 0.75[\text{A}]_0 = (0.75)(1 \text{ mol/cm}^3) = 0.75 \text{ mol/cm}^3$

Para el modelo de orden uno: $\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$ despejando t :

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -\frac{1}{0.139 \text{ min}^{-1}} \ln \left(\frac{0.75 \text{ mol/cm}^3}{1 \text{ mol/cm}^3} \right) = 2.1 \text{ min}$$

B) $[\text{A}]_0 = 1 \text{ mol/cm}^3$; $[\text{A}] = 0.5[\text{A}]_0 = (0.50)(1 \text{ mol/cm}^3) = 0.50 \text{ mol/cm}^3$; $t = 5 \text{ min}$.

Para el modelo de orden dos: $\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$ despejando k :

$$k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t} = \frac{\frac{1}{0.5 \text{ mol/cm}^3} - \frac{1}{1 \text{ mol/cm}^3}}{5 \text{ min}} = 0.20 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{min}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol/cm}^3; [A] = 0.75[A]_0 = (0.75)(1 \text{ mol/cm}^3) = 0.75 \text{ mol/cm}^3$$

$$t = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{1}{0.75 \text{ mol/cm}^3} - \frac{1}{1 \text{ mol/cm}^3}}{0.20 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{min}} = 1.67 \text{ min}$$

9. Se mezclan 2 moles de 1-pentino con 4 moles de 2-pentino en estado líquido. La mezcla líquida se comporta idealmente, la cual ebulle cuando la presión total del sistema es de 180 mm Hg a una cierta temperatura. Posteriormente, a este mismo sistema se le adicionan 2 moles de 1-pentino, a la misma temperatura y el sistema ebulle cuando se alcanza una presión total de 200 mm Hg.

A) ¿Cuáles serán las presiones de vapor de los componentes puros 1-pentino y 2-pentino a esa temperatura?

B) ¿Cuáles son las fracciones mol del 1-pentino en la fase vapor a las presiones totales de 180 y 200 mm Hg respectivamente?

C) La línea de equilibrio líquido-vapor para el 1-pentino está descrita por la ecuación de Antoine:

$$\log(P^\circ / \text{mmHg}) = 6.967 - \frac{1092.52}{t(^{\circ}\text{C}) + 227.18}$$

Obtenga la temperatura a la que ebulle la mezcla (en °C)

D) Si a la misma temperatura y a la presión total de 170 mm Hg, de las 6 moles de la mezcla líquida original, se evaporan 3 moles, ¿cuál será la composición de la fase líquida y vapor, además de sus respectivas cantidades de sustancia al equilibrio?

Resolución:

componente 1: 1-pentino; componente 2: 2-pentino

A) Estado inicial:

$$P_{total} = 180 \text{ mmHg}; n_1 = 2 \text{ mol}; n_2 = 4 \text{ mol};$$

$$n_{total} = n_1 + n_2 = 2 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_{total}} = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = \frac{1}{3}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_{total}} = \frac{4 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = \frac{2}{3}$$

Estado final:

$$P_{total} = 200 \text{ mmHg}; \text{ se añaden 2 mol de 1-pentino, entonces: } n_1 = 4 \text{ mol}; n_2 = 4 \text{ mol}$$

$$n_{total} = n_1 + n_2 = 4 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 8 \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_{total}} = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ mol}} = \frac{1}{2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_{total}} = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ mol}} = \frac{1}{2}$$

De la ecuación de la línea de burbuja: $x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 = P_{total}$

Sustituyendo los valores de los estados inicial y final, para plantear el sistema de dos ecuaciones lineales con dos incógnitas P_1^0 y P_2^0 :

estado inicial: $\frac{1}{3}P_1^0 + \frac{2}{3}P_2^0 = 180 \text{ mmHg}$ o bien: $\frac{1}{3}P_1^0 + \frac{2}{3}P_2^0 = 180 \dots\dots\dots$ (1)

estado final: $\frac{1}{2}P_1^0 + \frac{1}{2}P_2^0 = 200 \text{ mmHg}$ o bien: $\frac{1}{2}P_1^0 + \frac{1}{2}P_2^0 = 200 \dots\dots\dots$ (2)

De la ec. (1), se despeja P_1^0 : $P_1^0 = 3\left(180 - \frac{2}{3}P_2^0\right) = 540 - 2P_2^0$ y sustituyendo en la ec. (2):

$$\frac{1}{2}(540 - 2P_2^0) + \frac{1}{2}P_2^0 = 200 \text{ o bien: } 270 - P_2^0 + \frac{1}{2}P_2^0 = 200 \text{ por lo tanto:}$$

$$-P_2^0 + \frac{1}{2}P_2^0 = 200 - 270$$

entonces: $-\frac{1}{2}P_2^0 = -70$ y en consecuencia: $P_2^0 = 140 \text{ mmHg}$.

De la ec. (2): $\frac{1}{2}P_1^0 + \frac{1}{2}P_2^0 = 200$ entonces, despejando P_1^0 : $P_1^0 = 2\left[200 - \frac{1}{2}P_2^0\right]$

$$P_1^0 = 2\left[200 \text{ mmHg} - \frac{1}{2}(140 \text{ mmHg})\right] = 400 \text{ mmHg} - 140 \text{ mmHg} = 260 \text{ mmHg}$$

B) Para el estado inicial: $P_{total} = 180 \text{ mmHg}$; $x_1 = \frac{1}{3}$.

De la ecuación de la igualdad entre la ley de Dalton y la ley de Raoult:

$$y_1 P_{total} = x_1 P_1^0 \text{ despejando } x_1: y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_{total}} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)(260 \text{ mmHg})}{(180 \text{ mmHg})} = 0.481$$

$$y_1 + y_2 = 1; \quad y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.481 = 0.519$$

Para el estado final: $P_{total} = 200 \text{ mmHg}$; $x_1 = \frac{1}{2}$.

De la ecuación de la igualdad entre la ley de Dalton y la ley de Raoult:

$$y_1 P_{total} = x_1 P_1^0 \text{ despejando } x_1: y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_{total}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)(260 \text{ mmHg})}{(200 \text{ mmHg})} = 0.650$$

$$y_1 + y_2 = 1; \quad y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.650 = 0.350.$$

C) De la ecuación de Antoine para el 1-pentino (componente 1):

$$\log(P_1^0 / \text{mmHg}) = 6.967 - \frac{1092.52}{t(^{\circ}\text{C}) + 227.18} \text{ pero } P_1^0 = 260 \text{ mmHg, despejando } t (^{\circ}\text{C}):$$

$$t = \frac{1092.52}{6.967 - \log P_1^0} - 227.18 = \frac{1092.52}{6.967 - \log(260)} - 227.18 = 12.8^{\circ}\text{C}$$

D) $P_{total} = 230 \text{ mmHg}$; $n_1 = 2 \text{ mol}$; $n_2 = 4 \text{ mol}$;

$$n_{total} = n_1 + n_2 = 2 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$$

Se evaporan 3 mol de la mezcla líquida original, es decir:

$$n_{total}^L = 3 \text{ mol}; \quad n_{total}^V = 3 \text{ mol}$$

Composición original antes de la evaporación parcial:

$$z_1 = \frac{n_1}{n_{total}} = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = \frac{1}{3} ; \quad z_1 + z_2 = 1 \text{ o bien } z_2 = 1 - z_1 = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

Composición en la fase líquida después de la evaporación parcial:

$$x_1 = \frac{P_{total} - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} = \frac{170 \text{ mmHg} - 140 \text{ mmHg}}{260 \text{ mmHg} - 140 \text{ mmHg}} = 0.250 ; \quad x_1 + x_2 = 1 \text{ o bien}$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.250 = 0.750$$

Composición en la fase vapor después de la evaporación parcial:

De la ecuación de la igualdad entre la ley de Dalton y la ley de Raoult:

$$y_1 P_{total} = x_1 P_1^0 \text{ despejando } x_1: \quad y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_{total}} = \frac{(0.250)(260 \text{ mmHg})}{(170 \text{ mmHg})} = 0.382$$

$$y_1 + y_2 = 1 ; \quad y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.382 = 0.618$$

Balance de materia total:

$$n_{total}^L + n_{total}^V = n_{total}$$

Balance de materia para componente 1:

$$x_1 n_{total}^L + y_1 n_{total}^V = z_1 n_{total}$$

Sustituyendo valores: $x_1 = 0.250 ; y_1 = 0.382 ; z_1 = \frac{1}{3} ; n_{total} = 6 \text{ mol} :$

$$n_{total}^L + n_{total}^V = 6 \text{ mol}$$

$$(0.250)n_{total}^L + (0.382)n_{total}^V = \frac{1}{3}(6 \text{ mol})$$

Planteando el sistema simultáneo de ecuaciones lineales:

$$n_{total}^L + n_{total}^V = 6 \dots\dots\dots(1)$$

$$0.250n_{total}^L + 0.382n_{total}^V = 2 \dots\dots\dots(2)$$

Despejando n_{total}^L de la ec. (1): $n_{total}^L = 6 - n_{total}^V$ (3) y sustituyendo en la ec. (2):

$$0.250(6 - n_{total}^V) + 0.382n_{total}^V = 2 \text{ o bien: } 1.5 - 0.250n_{total}^V + 0.382n_{total}^V = 2$$

$$1.5 + 0.132n_{total}^V = 2 \text{ por lo tanto: } 0.132n_{total}^V = 2 - 1.5 \text{ o bien: } 0.132n_{total}^V = 0.5$$

$$n_{total}^V = \frac{0.5}{0.132} = 3.78 \text{ mol} \text{ De la ec. (3): } n_{total}^L = 6 - n_{total}^V = 6 \text{ mol} - 3.78 \text{ mol} = 2.22 \text{ mol}$$

10. Se determinó la masa molar de un soluto no electrolito desconocido, disolviendo 0.557 g en 25 mL de ácido acético (CH₃COOH) como disolvente líquido, cuya densidad es de 1.049 g/mL. Experimentalmente se midió la temperatura de ebullición de la disolución formada, la cual fue de 118.3°C, a 1 atm. En la literatura se informa que el ácido acético posee un punto normal de ebullición de 118.1°C, mientras que su punto normal de fusión es de 16.0°C. Las constantes ebulloscópica y crioscópica del ácido acético son de 3.22 y 3.90 kg·K/mol. Con esta información:

Sustancia:	Fórmula:
treosa	C ₄ H ₈ O ₄
xilosa	C ₅ H ₁₀ O ₅
dextrosa	C ₆ H ₁₂ O ₆
sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
rafinosa	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆

A) Determine la masa molar del soluto (en g/mol) e identifique de qué sustancia se trata, de acuerdo con la siguiente tabla:

B) Obtenga la presión osmótica que tendría esta disolución (en atm) a la temperatura ambiente de 20°C.

C) Calcule el abatimiento de la temperatura de fusión de la disolución (en °C).

Resolución:

disolvente (ácido acético): componente 1; soluto: componente 2.

$$V_1 = 25 \text{ mL}; \rho_1 = 1.049 \text{ g/mL}; \rho_1 = \frac{m_1}{V_1}; m_1 = \rho_1 V_1 = (1.049 \text{ g/mL})(25 \text{ mL}) = 26.225 \text{ g}$$

$$m_1 = (26.225 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 0.02622 \text{ kg}; m_2 = 0.557 \text{ g}$$

$$T_{eb}^0 = 118.1^\circ\text{C}; T_{eb} = 118.3^\circ\text{C}$$

A) Aumento de la temperatura de ebullición: $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0 = 118.3^\circ\text{C} - 118.1^\circ\text{C} = 0.2^\circ\text{C}$

$$\Delta T_{eb} = (0.2^\circ\text{C}) \left(\frac{1 \text{ K}}{1^\circ\text{C}} \right) = 0.2 \text{ K}$$

De la ecuación del aumento de la temperatura de ebullición: $\Delta T_{eb} = K_b b_2$; $K_b = 3.22 \text{ kg}\cdot\text{K/mol}$.

$$\text{Despejando la molalidad del soluto: } b_2 = \frac{\Delta T_{eb}}{K_b} = \frac{0.2 \text{ K}}{3.22 \text{ kg}\cdot\text{K/mol}} = 0.062 \text{ mol/kg}$$

Cantidad de sustancia del soluto: $n_2 = m_1 b_2 = (0.02622 \text{ kg})(0.062 \text{ mol/kg}) = 1.629 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Masa molar del soluto: $M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{0.557 \text{ g}}{1.629 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 342.0 \text{ g/mol}$ corresponde a sacarosa.

B) $T = 20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$; $n_2 = 1.629 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$V_1 = (25 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0.025 \text{ L}$$

De la ecuación de la presión osmótica para disoluciones de no electrolitos:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V_1} = \frac{(1.629 \times 10^{-3} \text{ mol})(0.082 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(293.15 \text{ K})}{(0.025 \text{ L})} = 1.57 \text{ atm}$$

C) De la ecuación del abatimiento de la temperatura de fusión: $\Delta T_{fus} = K_f b_2$; $K_f = 3.90 \text{ kg}\cdot\text{K/mol}$.

$$\Delta T_{fus} = K_f b_2 = (3.90 \text{ kg}\cdot\text{K/mol})(0.062 \text{ mol/kg}) = 0.24 \text{ K}$$

$$\Delta T_{fus} = (0.24 \text{ K}) \left(\frac{1^\circ\text{C}}{1 \text{ K}} \right) = 0.24^\circ\text{C}$$

11. En la industria de la petroquímica básica, la reacción de isomerización del n-butano A ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) para transformarse en isobutano B ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) es un proceso importante, el cual se lleva a cabo en fase gaseosa a 800 K y 15 bar, empleando como catalizador AlCl_3 . A

continuación, se muestra la reacción y datos termodinámicos de estas sustancias a condiciones estándar:



Sustancia:	Fórmula:	Símbolo:	$\Delta H_f^\circ /$ (kcal/mol)	$S^\circ /$ (cal/mol·K)
n-butano	n-C ₄ H ₁₀ (g)	A	-30.15	74.12
isobutano	i-C ₄ H ₁₀ (g)	B	-32.15	70.42

Si inicialmente se colocaron 145 g del n-C₄H₁₀ (A), y considerando que las especies químicas participantes se comportan como gases ideales:

A) Calcule ΔG_r° (en cal/mol) y K_p .

B) Determine las presiones parciales al equilibrio (en atm) de las especies n-C₄H₁₀ e i-C₄H₁₀.

Resolución:

$$A) \Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \text{ productos} - \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_{f,B}^\circ - \Delta H_{f,A}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = -32.15 \text{ kcal/mol} - (-30.15 \text{ kcal/mol}) = -2.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = (-2.0 \text{ kcal/mol}) \left(\frac{1000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \right) = -2000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu_i S_{f,i}^\circ \text{ productos} - \sum \nu_i S_{f,i}^\circ \text{ reactivos} = S_{f,B}^\circ - S_{f,A}^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = 70.42 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} - 74.12 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} = 3.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = (-2000 \text{ cal/mol}) - (800 \text{ K})(3.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}) = -4960 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p \text{ o bien: } K_p = \exp \left[-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{(-4960 \text{ cal/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(800 \text{ K})} \right] = 2.1$$

B) $m_A = 145 \text{ g}$; $M_A = 58 \text{ g/mol}$; $P_{total} = 15 \text{ bar}$; $T = 800 \text{ K}$.

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{145 \text{ g}}{58 \text{ g/mol}} = 2.5 \text{ mol}$$

Planteando la tabla de variación de especies:

reacción:	A (g)	\rightleftharpoons	B (g)
inicio:	2.5		0
cambio:	$-\varepsilon$		$+\varepsilon$
equilibrio:	$2.5 - \varepsilon$		ε

Las cantidades de sustancia al equilibrio son:

$$n_A = 2.5 - \varepsilon$$

$$n_B = \varepsilon$$

$$n_{total} = n_A + n_B = 2.5 - \varepsilon + \varepsilon = 2.5 \text{ mol}$$

Las fracciones mol al equilibrio, son:

$$y_A = \frac{n_A}{n_{total}} = \frac{2.5 - \varepsilon}{2.5}$$

$$y_B = \frac{n_B}{n_{total}} = \frac{\varepsilon}{2.5}$$

La expresión de la constante de equilibrio es: $K_p = \frac{P_B}{P_A} = \frac{y_B P_{total}}{y_A P_{total}} = \frac{y_B}{y_A} = \frac{\frac{\varepsilon}{2.5}}{\frac{2.5 - \varepsilon}{2.5}} = \frac{\varepsilon}{2.5 - \varepsilon}$

$K_p = \frac{\varepsilon}{2.5 - \varepsilon}$ o bien, despejando ε : $K_p(2.5 - \varepsilon) = \varepsilon$ entonces: $2.5K_p - \varepsilon K_p = \varepsilon$

$2.5K_p = \varepsilon + \varepsilon K_p$ factorizando ε : $2.5K_p = (1 + K_p)\varepsilon$ despejando el avance de reacción:

$$\varepsilon = \frac{2.5K_p}{1 + K_p} = \frac{2.5(2.1)}{1 + 2.1} = 1.696$$

Por lo tanto:

$$y_A = \frac{n_A}{n_{total}} = \frac{2.5 - \varepsilon}{2.5} = \frac{2.5 \text{ mol} - 1.696 \text{ mol}}{2.5 \text{ mol}} = 0.322; \quad y_B = \frac{n_B}{n_{total}} = \frac{\varepsilon}{2.5} = \frac{1.696 \text{ mol}}{2.5 \text{ mol}} = 0.678$$

Empleando la ley de Dalton, las presiones parciales son:

$$P_A = y_A P_{total} = (0.322)(15 \text{ bar}) = 4.83 \text{ bar}$$

$$P_B = y_B P_{total} = (0.678)(15 \text{ bar}) = 10.17 \text{ bar}$$

12. Una masa de 640 g de O₂ se expande isotérmicamente y de forma reversible desde 2 L hasta aumentar su volumen un 30 % de su valor inicial, a una temperatura ambiente de 35°C. Calcule ΔU , ΔH , W , Q , ΔS , ΔG y ΔA para este proceso, si este gas se comporta idealmente.

Resolución:

$$T = 35^\circ\text{C} = 308.15 \text{ K} = \text{cte} \text{ (proceso isotérmico, } T = \text{cte)}$$

$$m = 640 \text{ g O}_2 \text{ como gas ideal}$$

$$M = 32 \text{ g/mol}$$

$$V_1 = 2 \text{ L el volumen final } V_2 \text{ aumentó un 30\% de su valor inicial. Por lo tanto:}$$

$$V_2 = V_1 + 0.30 V_1 = 1.30 V_1 = (1.30)(2 \text{ L}) = 4.6 \text{ L}$$

La cantidad de sustancia de este gas se calcula como:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{640 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 20 \text{ mol}$$

El cambio de energía interna de un gas ideal se calcula como:

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \text{ pero como } T = \text{cte}, \text{ entonces } \Delta U = 0.$$

El cambio de entalpía de un gas ideal se calcula como:

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \text{ pero como } T = \text{cte}, \text{ entonces } \Delta H = 0.$$

La ecuación del trabajo de expansión-compresión para un gas ideal en un proceso isotérmico, cuasiestático-reversible es:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ o bien: } W = -(20 \text{ mol})(8.314 \text{ J/molK})(308.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{4.6 \text{ L}}{2 \text{ L}} \right) = -42677.6 \text{ J}$$

De la primera ley de la termodinámica para sistemas cerrados (ecuación energética):

$$\Delta U = Q + W \text{ pero } \Delta U = 0, \text{ entonces, el calor se calcula como: } Q = -W = -(-42677.6 \text{ J}) = 42677.6 \text{ J}$$

De la segunda ley de la termodinámica, el cambio de entropía para un sistema en proceso isotérmico cuasiestático-reversible es:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{42677.6 \text{ J}}{308.15 \text{ K}} = 138.5 \text{ J/K}$$

El cambio de energía de Gibbs en proceso isotérmico cuasiestático-reversible se calcula como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \text{ como } T = cte, \text{ entonces } \Delta H = 0 \text{ para un gas ideal, entonces:}$$

$$\Delta G = -T\Delta S = -(308.15 \text{ K})(138.5 \text{ J/K}) = -42677.6 \text{ J}$$

El cambio de energía de Helmholtz en proceso isotérmico cuasiestático-reversible se calcula como:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S; \text{ como } T = cte, \text{ entonces } \Delta U = 0 \text{ para un gas ideal, entonces:}$$

$$\Delta A = -T\Delta S = -(308.15 \text{ K})(138.5 \text{ J/K}) = -42677.6 \text{ J}$$

13. Mediante la técnica de calorimetría, se determinó experimentalmente para una muestra de bromoformo líquido (CHBr_3), que su punto de fusión es de 8.62°C a 1 atm. Se sabe que el punto normal de fusión de esta sustancia pura es de 8.90°C , mientras que su cambio de entalpía molar de fusión es de 11.046 kJ/mol . Determine la pureza en % mol del bromoformo.

Resolución:

$$T_{fus} = 8.62^\circ\text{C} = 281.77 \text{ K}; \quad T_{fus}^0 = 8.90^\circ\text{C} = 282.05 \text{ K}; \quad \Delta H_{m,fus} = 11.046 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{m,fus} = (11.046 \text{ kJ/mol}) \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 11046 \text{ J/mol}$$

El cálculo del abatimiento del punto de fusión del bromoformo líquido (CHBr_3), es:

$$\Delta T_{fus} = T_{fus}^0 - T_{fus} = 282.05 \text{ K} - 281.77 \text{ K} = 0.28 \text{ K}$$

De la ecuación del abatimiento de la temperatura de fusión de un no electrolito, en términos de la fracción mol de impurezas x_2 :

$$\Delta T_{fus} = \frac{R(T_{fus}^0)^2}{\Delta H_{m,fus}} x_2 \text{ despejando } x_2: \quad x_2 = \frac{\Delta T_{fus} \Delta H_{m,fus}}{R(T_{fus}^0)^2} = \frac{(0.28 \text{ K})(11046 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(282.05 \text{ K})^2} = 0.0047$$

Pero $x_1 + x_2 = 1$ entonces, la fracción mol del bromoformo (disolvente) es: $x_2 = 1 - x_1$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.0047 = 0.9953$$

Por lo tanto, la pureza del bromoformo es del 99.53%.

14. En la industria de los polímeros, la síntesis del propileno (B) es un proceso importante puesto que este compuesto es el monómero precursor para producir polipropileno. Una manera de realizar la síntesis de este monómero es a través de la descomposición térmica del ciclopropano (A) en fase gaseosa a 500°C . Se llevó a cabo un estudio cinético de esta reacción mediante la técnica de

cromatografía de gases, obteniéndose los datos para el ciclopropano (A) en la tabla de abajo. La reacción química es: $A \rightarrow B$.

$t / (\text{min})$	$[A] / (\text{mol/L})$
5	1.24
15	0.83
30	0.46
50	0.21
80	0.06

- A) Determinar el orden de reacción con respecto al ciclopropano (reactivo A) y la constante de rapidez.
 B) Calcular la concentración inicial de ciclopropano (A) en mol/L.
 C) Obtener las concentraciones del ciclopropano (A) y propileno (B) a los 65 min (en mol/L).
 D) Calcular el tiempo de vida media del ciclopropano (A) en min.
 E) Determinar el tiempo (en min) en el que se consume el 30% de la concentración inicial del ciclopropano (A).

Resolución:

A) Los modelos propuestos a ajustar al conjunto de datos experimentales, son los de orden cero, orden uno y orden dos, cuyas ecuaciones cinéticas linealizadas de acuerdo con el modelo general $y = mx + b$ son:

Orden cero: $[A] = -kt + [A]_0$, donde: $y = [A]$; $x = t$; $m = -k$; $b = [A]_0$

Orden uno: $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$, donde: $y = \ln[A]$; $x = t$; $m = -k$; $b = \ln[A]_0$

Orden dos: $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$, donde: $y = \frac{1}{[A]}$; $x = t$; $m = k$; $b = \frac{1}{[A]_0}$

Por lo tanto, se construye una tabla con los datos de t (min) vs $[A]$ (mol/L) para orden cero, t (min) vs $\ln[A]$ para orden uno y t (min) vs $1/[A]$ (L/mol) para orden dos, los cuales se muestran a continuación:

$t / (\text{min})$	$[A] / (\text{mol/L})$	$\ln [A]$	$1/[A] / (\text{L/mol})$
5	1.24	0.215	0.806
15	0.83	-0.186	1.205
30	0.46	-0.777	2.174
50	0.21	-1.561	4.762
80	0.06	-2.813	16.667

Para orden cero, determinando la pendiente m , la ordenada al origen b , así como el coeficiente de correlación de Pearson r , a través de la regresión lineal mediante la aplicación del método de los cuadrados mínimos:

$t / (\text{min})$	$[A] / (\text{mol/L})$	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	y_i^2
5	1.24	5	1.24	6.20	25	1.538
15	0.83	15	0.83	12.45	225	0.689
30	0.46	30	0.46	13.80	900	0.212
50	0.21	50	0.21	10.50	2500	0.044
80	0.06	80	0.06	4.80	6400	0.004

Calculando las sumas:

$$N = 5; \quad \sum x_i = 180; \quad \sum y_i = 2.80;$$

$$\sum x_i y_i = 47.75; \quad \sum x_i^2 = 10050; \quad \sum y_i^2 = 2.486$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

La pendiente m se calcula como:

$$m = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(5)(47.75) - (180)(2.80)}{(5)(10050) - (180)^2} = -0.015$$

La ordenada al origen b se calcula como:

$$b = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(10050)(2.80) - (180)(47.75)}{(5)(10050) - (180)^2} = 1.095$$

El coeficiente de correlación de Pearson es:

$$r = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2][N(\sum y_i^2) - (\sum y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{(5)(47.45) - (180)(2.80)}{\sqrt{[(5)(10050) - (180)^2][(5)(2.486) - (2.80)^2]}} = -0.9268$$

Para orden uno, determinando la pendiente m , la ordenada al origen b , así como el coeficiente de correlación de Pearson r , a través de la regresión lineal mediante la aplicación del método de los cuadrados mínimos:

$t / (\text{min})$	$\ln[A]$	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	y_i^2
5	0.215	5	0.215	1.08	25	0.046
15	-0.186	15	-0.186	-2.79	225	0.035
30	-0.777	30	-0.777	-23.30	900	0.603
50	-1.561	50	-1.561	-78.03	2500	2.436
80	-2.813	80	-2.813	-225.07	6400	7.915

Calculando las sumas:

$$N = 5; \quad \sum x_i = 180; \quad \sum y_i = -5.122;$$

$$\sum x_i y_i = -328.12; \quad \sum x_i^2 = 10050; \quad \sum y_i^2 = 11.035$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

La pendiente m se calcula como:

$$m = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(5)(-328.12) - (180)(-5.122)}{(5)(10050) - (180)^2} = -0.040$$

La ordenada al origen b se calcula como:

$$b = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(10050)(-5.122) - (180)(-328.12)}{(5)(10050) - (180)^2} = 0.425$$

El coeficiente de correlación de Pearson es:

$$r = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2][N(\sum y_i^2) - (\sum y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{(5)(-328.12) - (180)(-5.122)}{\sqrt{[(5)(10050) - (180)^2][(5)(11.035) - (-5.122)^2]}} = -0.9999$$

Para ordenar los datos, determinando la pendiente m , la ordenada al origen b , así como el coeficiente de correlación de Pearson r , a través de la regresión lineal mediante la aplicación del método de los cuadrados mínimos:

$t / (\text{min})$	$1/[A] / (\text{L/mol})$	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	y_i^2
5	0.806	5	0.806	4.03	25	0.650
15	1.205	15	1.205	18.07	225	1.452
30	2.174	30	2.174	65.22	900	4.726
50	4.762	50	4.762	238.10	2500	22.676
80	16.667	80	16.667	1333.33	6400	277.778

Calculando las sumas:

$$N = 5; \quad \sum x_i = 180; \quad \sum y_i = 25.614;$$

$$\sum x_i y_i = 1658.75; \quad \sum x_i^2 = 10050; \quad \sum y_i^2 = 307.281$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

La pendiente m se calcula como:

$$m = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(5)(1658.75) - (180)(25.614)}{(5)(10050) - (180)^2} = 0.206$$

La ordenada al origen b se calcula como:

$$b = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} = \frac{(10050)(25.614) - (180)(1658.75)}{(5)(10050) - (180)^2} = -2.306$$

El coeficiente de correlación de Pearson es:

$$r = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2][N(\sum y_i^2) - (\sum y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{(5)(1658.75) - (180)(25.614)}{\sqrt{[(5)(100050) - (180)^2][(5)(307.281) - (25.614)^2]}} = 0.9292$$

Por lo tanto, se observa que para el modelo de orden 1, el coeficiente de correlación es el que más se aproxima a -1 , lo que indica que es el mejor modelo que se ajusta al conjunto de datos experimentales. Así que $m = -k$; la constante de rapidez es: $k = -m = -(-0.040 \text{ min}^{-1}) = 0.040 \text{ min}^{-1}$.

B) Del valor de la ordenada al origen $b = \ln[A]_0 = 0.425$. Por lo tanto, despejando $[A]_0$:
 Cuando $t = 0$, $[A]_0 = e^b = e^{0.425} = 1.53 \text{ mol/L}$.

C) Las concentraciones del ciclopropano (A) y propileno (B) a los $t = 65 \text{ min}$.
 $[A]_0 = 1.53 \text{ mol/L}$; $k = 0.040 \text{ min}^{-1}$.

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{o bien:} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{despejando } [A]: \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$[A] = (1.53 \text{ mol/L}) \exp[-(0.040 \text{ min}^{-1})(65 \text{ min})] = 0.11 \text{ mol/L}$$

Del balance de materia para cualquier tiempo $t = t$: $[A]_0 = [A] + [B]$

O bien: $[B] = [A]_0 - [A] = 1.53 \text{ mol/L} - 0.11 \text{ mol/L} = 1.42 \text{ mol/L}$.

D) El tiempo de vida media para el ciclopropano (A), para orden uno es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.040 \text{ min}^{-1}} = 17.2 \text{ min}$$

E) Si se consume el 30% de la concentración inicial del ciclopropano (A), entonces sobra 70% del reactivo A.

Por lo tanto: $[A] = 0.70[A]_0 = (0.70)(1.53 \text{ mol/L}) = 1.07 \text{ mol/L}$.

$[A]_0 = 1.53 \text{ mol/L}$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{despejando } t:$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{1}{0.040 \text{ min}^{-1}} \ln \left(\frac{1.07 \text{ mol/L}}{1.53 \text{ mol/L}} \right) = 8.9 \text{ min}$$

15. Una masa de 3.6 kg de agua líquida es evaporada en su totalidad en su punto normal de ebullición de 100°C , a 1 atm. El calor latente de evaporación de esta sustancia es de 2259.40 kJ/kg , en tanto que la densidad de la fase líquida puede considerarse como de 1000 kg/m^3 . Calcule q , ΔH , W , ΔU , ΔG (en J), así como ΔS (en J/K) para este proceso. Considere que el valor de agua se comporta idealmente y que dicho proceso es reversible.

Resolución:

$$m_{H_2O} = (3.6 \text{ kg}) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 3600 \text{ g}$$

$$T_{eb} = (100^\circ\text{C}) \left(\frac{1 \text{ K}}{1^\circ\text{C}} \right) + 273.15 \text{ K} = 373.15 \text{ K}$$

$$\lambda_{vap} = 2259.40 \text{ kJ/kg}$$

$$\rho_{H_2O}^L = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Como el proceso es una evaporación, el calor involucrado es latente, y por lo tanto:

$$q = m_{H_2O} \lambda_{vap} = (3.6 \text{ kg})(2259.40 \text{ kJ/kg}) = 8133.84 \text{ kJ}$$

$$q = (8133.84 \text{ kJ}) \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 8133840 \text{ J}$$

Como el proceso de evaporación ocurre a presión constante, entonces, el cambio de entalpía del proceso equivale al calor transferido a $P = cte$. Entonces:

$$\Delta H_{vap} = q_p = 8133840 \text{ J}$$

El cambio de entropía del proceso de evaporación se calcula como:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{8133840 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 21797.8 \text{ J/K}$$

El trabajo de expansión para proceso isobárico se determina como:

$$W = -P(V^V - V^L)$$

Calculando la cantidad de sustancia del agua:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{3600 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 200 \text{ mol}$$

Considerando que el vapor de H_2O se comporta idealmente, entonces, el volumen de la fase vapor se calcula como:

$$V^V = \frac{n_{H_2O} R T_{eb}}{P} = \frac{(200 \text{ mol})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(373.15 \text{ K})}{(1 \text{ atm})} = 6119.7 \text{ L}$$

El volumen del vapor se convierte de L a m^3 , esto es:

$$V^V = (6119.7 \text{ L}) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) = 6.11 \text{ m}^3$$

El volumen de la fase líquida se obtiene como:

$$m_{H_2O} = 3.6 \text{ kg}$$

$$\rho_{H_2O}^L = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{H_2O}^L = \frac{m_{H_2O}}{V^L} \text{ pero: } V^L = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^L} = \frac{3.6 \text{ kg}}{1000 \text{ kg/m}^3} = 0.0036 \text{ m}^3$$

La presión a la cual ocurre la evaporación se convierte de atm a Pa, es decir:

$$P = (1 \text{ atm}) \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 101325 \text{ Pa}$$

Por lo tanto, el trabajo de expansión para la evaporación en proceso isobárico es:

$$W = -P(V^V - V^L) = -(101325 \text{ Pa})(6.11 \text{ m}^3 - 0.0036 \text{ m}^3) = -619709.8 \text{ J}$$

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica para sistemas cerrados, el cambio de energía interna para la evaporación del agua se puede calcular como:

$$\Delta U_{\text{vap}} = q_p + W = 8133840 \text{ J} - 619709.8 \text{ J} = 7514130.2 \text{ J}$$

Finalmente, el cambio de energía de Gibbs de la evaporación del agua se puede calcular como:

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T_{\text{eb}} \Delta S_{\text{vap}} \text{ o bien:}$$

$$\Delta G_{\text{vap}} = 8133840 \text{ J} - (373.15 \text{ K})(21797.8 \text{ J/K}) = 0$$

Como $\Delta G_{\text{vap}} = 0$ a T , $P = \text{ctes}$, existe equilibrio de fases entre el vapor y el líquido para el agua.

16. Uno de los compuestos químicos más utilizados como anticongelante en motores de combustión interna y muchas otras aplicaciones de transferencia de calor, tales como los enfriadores y calentadores de agua (H_2O) es el 1,2-propilenglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$). Las constantes crioscópica y ebulloscópica del agua son respectivamente 1.86 y 0.52 $\text{kg}\cdot\text{K}/\text{mol}$, en tanto que la densidad del propilenglicol líquido es de 1.0361 g/cm^3 . La densidad de agua líquida es de 1 g/cm^3 , mientras que los puntos normales de fusión y de ebullición para el agua son 0 y 100°C.

A) Determine el volumen de propilenglicol se necesitará añadir (en cm^3) por litro de agua (disolvente) para preparar un anticongelante que permanezca líquido hasta una temperatura de -10 °C.

B) ¿A qué temperatura (en °C) empezará a hervir el agua del anticongelante preparado?

C) ¿Cuál sería la presión osmótica de dicha disolución de anticongelante a la temperatura ambiente de 25°C?

D) Si la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente de 25°C es de 24.1 torr ¿cuál será el abatimiento de la presión de vapor del agua del anticongelante preparado (en torr)?

Resolución:

$$V_1 = 1 \text{ L}; \quad M_1 = 18 \text{ g/mol}; \quad \rho_1 = 1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ kg/L}; \quad M_2 = 76 \text{ g/mol}; \quad \rho_2 = 1.0361 \text{ g/cm}^3$$

$$T_{\text{fus}}^0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}; \quad T_{\text{eb}}^0 = 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}; \quad K_f = 1.86 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{mol}; \quad K_b = 0.52 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{mol}.$$

$$\text{A) } T_{\text{fus}}^0 = (0^\circ\text{C}) \left(\frac{1 \text{ K}}{1^\circ\text{C}} \right) + 273.15 \text{ K} = 273.15 \text{ K}; \quad T_{\text{fus}} = -10^\circ\text{C} = 263.15 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^0 - T_{\text{fus}} = 273.15 \text{ K} - 263.15 \text{ K} = 10 \text{ K}$$

De la ecuación del abatimiento de la temperatura de fusión para los no electrolitos:

$$\Delta T_{\text{fus}} = K_f b_2 \text{ despejando la molalidad del soluto:}$$

$$b_2 = \frac{\Delta T_{\text{fus}}}{K_f} = \frac{10 \text{ K}}{1.86 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{mol}} = 5.376 \text{ mol/kg}$$

Como el volumen del disolvente (agua) es $V_1 = 1 \text{ L}$, entonces, su masa en kg es:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1} \text{ por lo tanto: } m_1 = \rho_1 V_1 = (1 \text{ kg/L})(1 \text{ L}) = 1 \text{ kg}$$

La cantidad de sustancia del soluto (1,2-propilenglicol) es:

$$n_2 = b_2 m_1 = (5.376 \text{ mol/kg})(1 \text{ kg}) = 5.376 \text{ mol}$$

La masa de soluto (1,2-propilenglicol) se calcula como:

$$m_2 = n_2 M_2 = (5.376 \text{ mol})(76 \text{ g/mol}) = 408.6 \text{ g}$$

El volumen de 1,2-propilenglicol requerido es:

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V_2} \text{ despejando el volumen: } V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{408.6 \text{ g}}{1.0361 \text{ g/cm}^3} = 394.4 \text{ cm}^3$$

$$\text{B) } T_{eb}^0 = (100^\circ\text{C}) \left(\frac{1\text{K}}{1^\circ\text{C}} \right) + 273.15 \text{ K} = 373.15 \text{ K}$$

De la ecuación del aumento de la temperatura de ebullición del disolvente:

$$\Delta T_{eb} = K_b b_2 = (0.52 \text{ kg} \cdot \text{K/mol})(5.376 \text{ mol/kg}) = 2.8 \text{ K}$$

$$\text{O bien: } \Delta T_{eb} = (2.8 \text{ K}) \left(\frac{1^\circ\text{C}}{1\text{K}} \right) = 2.8^\circ\text{C}$$

Pero: $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0$ despejando la temperatura de ebullición de la disolución del anticongelante:

$$T_{eb} = T_{eb}^0 + \Delta T_{eb} = 100^\circ\text{C} + 2.8^\circ\text{C} = 102.8^\circ\text{C}$$

$$\text{C) } T = (25^\circ\text{C}) \left(\frac{1\text{K}}{1^\circ\text{C}} \right) + 273.15 \text{ K} = 298.15 \text{ K}; n_2 = 5.376 \text{ mol}; V_1 = 1 \text{ L}$$

De la ecuación de la presión osmótica para disoluciones de no electrolito:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V_1} = \frac{(5.376 \text{ mol})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298.15 \text{ K})}{(1 \text{ L})} = 133.4 \text{ atm}$$

$$\text{D) } T = 298.15 \text{ K}; n_2 = 5.376 \text{ mol}; m_1 = (1 \text{ kg}) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 1000 \text{ g}; M_1 = 18 \text{ g/mol}; P_1^0 = 24.1 \text{ torr}$$

La cantidad de sustancia del disolvente (agua) en la disolución es:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55.555 \text{ mol}$$

La cantidad de sustancia total en la disolución es:

$$n_{total} = n_1 + n_2 = 5.376 \text{ mol} + 55.555 \text{ mol} = 60.932 \text{ mol}$$

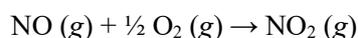
La fracción mol del soluto (1,2-propilenglicol) se puede calcular como:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_{total}} = \frac{5.376 \text{ mol}}{60.932 \text{ mol}} = 0.088$$

De la ecuación del abatimiento de la presión de vapor del disolvente para disoluciones de no electrolitos se tiene que:

$$\Delta P = x_2 P_1^0 = (0.088)(24.1 \text{ torr}) = 2.1 \text{ torr}$$

17. La reacción de oxidación del óxido nítrico (NO) ocurre en presencia de oxígeno molecular (O₂), para producir dióxido de nitrógeno, a una presión de 1 atm, cuya reacción química es:



Los datos a 298.15 K de las especies químicas que participan en la reacción como gases ideales hipotéticos puros, se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Sustancia:	ΔH_f^0 / (kJ/mol)	S^0 / (J/mol·K)	$C_{p,m}$ / (J/mol·K)
NO (g)	90.25	210.76	29.84
O ₂ (g)	0	205.13	29.35
NO ₂ (g)	33.18	240.06	37.20

Calcule ΔH_r^0 , ΔU_r^0 , ΔG_r^0 y ΔA_r^0 (en J/mol) y ΔS_r^0 (en J/mol·K) de la reacción a la temperatura de 700 K, considerando que ΔC_p es independiente de la temperatura.

Resolución:

Cálculo de las propiedades a la temperatura de $T_0 = 298.15$ K.

El cálculo de la entalpía de reacción a la temperatura $T_0 = 298.15$ K es:

$$\Delta H_{r,T_0}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ productos} - \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ reactivos}$$

$$\Delta H_{r,T_0}^0 = \Delta H_{f,NO_2}^0 - \left[\Delta H_{f,NO}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{f,O_2}^0 \right]$$

$$\Delta H_{r,T_0}^0 = (33.18 \text{ kJ/mol}) - \left[(90.25 \text{ kJ/mol}) + \frac{1}{2} (0) \right] = -57.07 \text{ kJ/mol} \quad \text{O bien:}$$

$$\Delta H_{r,T_0}^0 = (-57.07 \text{ kJ/mol}) \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = -57070 \text{ J/mol}$$

El cálculo de la entropía de reacción a la temperatura $T_0 = 298.15$ K es:

$$\Delta S_{r,T_0}^0 = \sum \nu_i S_i^0 \text{ productos} - \sum \nu_i S_i^0 \text{ reactivos}$$

$$\Delta S_{r,T_0}^0 = S_{NO_2}^0 - \left[S_{NO}^0 + \frac{1}{2} S_{O_2}^0 \right]$$

$$\Delta S_{r,T_0}^0 = (240.06 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) - \left[(210.76 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) + \frac{1}{2} (205.13 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \right] = -73.265 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

El cálculo del cambio de la capacidad térmica de la reacción es:

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m,i} \text{ productos} - \sum_i \nu_i C_{p,m,i} \text{ reactivos}$$

$$\Delta C_p = C_{p,m,NO_2} - \left[C_{p,m,NO} + \frac{1}{2} C_{p,m,O_2} \right]$$

$$\Delta C_p = (37.20 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) - \left[(29.84 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) + \frac{1}{2} (29.35 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \right] = -7.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Cálculo de las propiedades a la temperatura de $T = 700$ K.

Para el cálculo de la entalpía de reacción a la temperatura $T = 700$ K, se emplea la ecuación de Kirchhoff, es decir:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad \text{considerando que } \Delta C_p \text{ es constante, entonces:}$$

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T_0}^0 + \Delta C_p \int_{T_0}^T dT \quad \text{o bien: } \Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T_0}^0 + \Delta C_p (T - T_0)$$

$$\Delta H_{r,T}^0 = -57070 \text{ J/mol} - (7.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(700 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = -60009.53 \text{ J/mol}$$

Para el cálculo de la entropía de reacción a la temperatura $T = 700 \text{ K}$, se emplea la ecuación:

$$\Delta S_{r,T}^0 = \Delta S_{r,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \text{considerando que } \Delta C_p \text{ es constante, entonces:}$$

$$\Delta S_{r,T}^0 = \Delta S_{r,T_0}^0 + \Delta C_p \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \quad \text{o bien: } \Delta S_{r,T}^0 = \Delta S_{r,T_0}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\Delta S_{r,T}^0 = -73.265 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + (-7.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \ln \left(\frac{700 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} \right) = -79.51 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Para el cálculo de la energía de Gibbs de reacción a la temperatura $T = 700 \text{ K}$, se emplea la ecuación:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T}^0 - T \Delta S_{r,T}^0$$

$$\Delta G_{r,T}^0 = -60009.53 \text{ J/mol} - (700 \text{ K})(-79.51 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -4353.77 \text{ J/mol}$$

Para el cálculo de la energía interna de reacción a la temperatura $T = 700 \text{ K}$, se emplea la ecuación:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta U_{r,T}^0 + \Delta n_{\text{gases}} RT \quad \text{despejando } \Delta U_{r,T}^0 :$$

$$\Delta U_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T}^0 - \Delta n_{\text{gases}} RT \quad \text{de la reacción: } \text{NO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2 \text{(g)} \quad \Delta n_{\text{gases}} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$$

Por lo tanto:

$$\Delta U_{r,T}^0 = -60009.53 \text{ J/mol} - \left(-\frac{1}{2}\right)(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(700 \text{ K}) = -57099.63 \text{ J/mol}$$

Y finalmente, el cambio de energía de Helmholtz de la reacción se calcula como:

$$\Delta A_{r,T}^0 = -57099.63 \text{ J/mol} - (700 \text{ K})(-79.51 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -1443.87 \text{ J/mol}$$

18. Para cierta sustancia, la dependencia de la presión de vapor de la fase sólida con la temperatura queda representada por la siguiente expresión:

$$\log(P^0 / \text{torr}) = 10.5916 - \frac{1871.2 \text{ K}}{T / (\text{K})}$$

Por otra parte, la ecuación de la dependencia de la presión de vapor de la fase líquida es:

$$\log(P^0 / \text{torr}) = 8.3196 - \frac{1425.7 \text{ K}}{T / (\text{K})}$$

Ambas ecuaciones son válidas en la cercanía del punto triple.

A) Obtenga la temperatura (en K) y la presión (en torr) del punto triple de esta sustancia.

B) Determine la entalpía molar de fusión de esta sustancia (en kJ/mol).

C) Calcule la presión para que esta sustancia se sublime a 180 K.

D) Halle la temperatura normal de ebullición de esta sustancia.

Resolución:

A) Para encontrar las coordenadas del punto triple, se igualan ambas ecuaciones, esto es:

$$10.5916 - \frac{1871.2 \text{ K}}{T} = 8.3196 - \frac{1425.7 \text{ K}}{T} \quad \text{o bien: } 10.5916 - 8.3196 = \frac{1871.2 \text{ K}}{T} - \frac{1425.7 \text{ K}}{T}$$

$$\text{Simplificando términos: } 2.2720 = \frac{445.5 \text{ K}}{T} \quad \text{despejando } T: \quad T = \frac{445.5 \text{ K}}{2.2720} = 196.1 \text{ K}$$

$$T = T_{pt} = 196.1 \text{ K}$$

Sustituyendo $T = 196.1 \text{ K}$ en la ecuación de la curva de equilibrio líquido-vapor:

$$\log(P^0 / \text{torr}) = 8.3196 - \frac{1425.7 \text{ K}}{T / (\text{K})} \quad \text{o bien: } \log P^0 = 8.3196 - \frac{1425.7 \text{ K}}{T}$$

despejando la presión de vapor: $P^0 = 10^{8.3196 - \frac{1425.7K}{T}} = 10^{8.3196 - \frac{1425.7K}{196.1K}} = 11.2 \text{ torr}$
 $P^0 = P_{pt} = 11.2 \text{ torr}$

B) Calculando la entalpía molar de sublimación:

De la ecuación de Clausius-Clapeyron en forma diferencial: $\frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H_{m,sub}}{RT^2}$

O bien: $\Delta H_{m,sub} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT}$ De la ecuación de Antoine de dos constantes: $\log P^0 = -\frac{A}{T} + B$

Aplicando la propiedad de los logaritmos del cambio de base: $\log P^0 = \frac{\ln P^0}{\ln 10} \square \frac{\ln P^0}{2.302}$

$$\frac{\ln P^0}{2.302} = -\frac{A}{T} + B \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 2.302 \left[-\frac{A}{T} + B \right]$$

Sustituyendo datos: $A = 1871.2$; $B = 10.5916$:

$$\ln P^0 = 2.302 \left[10.5916 - \frac{1871.2}{T} \right] \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 24.3881 - \frac{4308.6}{T}$$

$$\Delta H_{m,sub} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left[24.3881 - \frac{4308.6}{T} \right] = RT^2 \left[\frac{d}{dT} (24.3881) - 4308.6 \frac{d}{dT} T^{-1} \right]$$

$$\Delta H_{m,sub} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 [4308.6 T^{-2}] = 4308.6R \quad \text{Si } R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta H_{m,sub} = (4308.6 \text{ K})(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 35821.7 \text{ J/mol}$$

Por otra parte, calculando la entalpía molar de sublimación:

De la ecuación de Clausius-Clapeyron en forma diferencial: $\frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{RT^2}$

O bien: $\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT}$ De la ecuación de Antoine de dos constantes: $\log P^0 = -\frac{A}{T} + B$

Aplicando la propiedad de los logaritmos del cambio de base: $\log P^0 = \frac{\ln P^0}{\ln 10} \square \frac{\ln P^0}{2.302}$

$$\frac{\ln P^0}{2.302} = -\frac{A}{T} + B \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 2.302 \left[A - \frac{B}{T} \right]$$

Sustituyendo datos: $A = 1425.7$; $B = 8.3196$:

$$\ln P^0 = 2.302 \left[8.3196 - \frac{1425.7}{T} \right] \quad \text{o bien:} \quad \ln P^0 = 19.1566 - \frac{3282.8}{T}$$

$$\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left[19.1566 - \frac{3282.8}{T} \right] = RT^2 \left[\frac{d}{dT} (19.1566) - 3282.8 \frac{d}{dT} T^{-1} \right]$$

$$\Delta H_{m,vap} = RT^2 \frac{d \ln P^0}{dT} = RT^2 [3282.8 T^{-2}] = 3282.8R \quad \text{Si } R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

$$\Delta H_{m,vap} = (3282.8 \text{ K})(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 27293.2 \text{ J/mol}$$

Como la entalpía es una función de estado, de acuerdo con la ley de Hess, la ecuación que relaciona la entalpía de sublimación con la de evaporación y la de fusión es:

$$\Delta H_{m,sub} = \Delta H_{m,vap} + \Delta H_{m,fus} \quad \text{despejando la entalpía de fusión:} \quad \Delta H_{m,fus} = \Delta H_{m,sub} - \Delta H_{m,vap}$$

Por lo tanto: $\Delta H_{m, fus} = 35821.7 \text{ J/mol} - 27293.2 \text{ J/mol} = 8528.5 \text{ J/mol}$ o bien:

$$\Delta H_{m, fus} = (8528.5 \text{ J/mol}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = 8.528 \text{ kJ/mol}$$

C) Si $T = 180 \text{ K}$, la presión de sublimación de esta sustancia será:

$$\log P^0 = 10.5916 - \frac{1871.2}{T} \text{ despejando } P^0: P^0 = 10^{\left[10.5916 - \frac{1871.2}{T} \right]} \text{ o bien:}$$

$$P^0 = 10^{\left[10.5916 - \frac{1871.2}{160 \text{ K}} \right]} = 1.6 \text{ torr}$$

D) Si $P^0 = 760 \text{ torr}$, la temperatura normal de ebullición de esta sustancia será:

$$\log P^0 = 8.3196 - \frac{1425.7}{T} \text{ despejando } T: T = \frac{-1425.7}{\log P^0 - 8.3196} \text{ o bien:}$$

$$T = \frac{-1425.7}{\log(760) - 8.3196} = 262.14 \text{ K}$$

19. A 25°C , se lleva a cabo la siguiente reacción en fase acuosa:



A partir de las concentraciones iniciales de los reactivos, se determinaron experimentalmente las rapidezces iniciales de reacción. Los resultados se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Experimento:	$[\text{HgCl}_2] / (\text{mol/L})$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / (\text{mol/L})$	$r_0 / (\text{mol/L}\cdot\text{min})$
1	0.1050	0.15	1.78×10^{-5}
2	0.1050	0.30	7.12×10^{-5}
3	0.0525	0.30	3.56×10^{-5}

A) Determine los órdenes de reacción parciales, el orden de reacción global, así como la constante de rapidez de reacción.

B) ¿Cuál sería la rapidez inicial de reacción r_0 (en $\text{mol/L}\cdot\text{min}$), si las concentraciones iniciales de los reactivos son $[\text{HgCl}_2] = 0.075 \text{ mol/L}$ y $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.40 \text{ mol/L}$?

Resolución:

A) La expresión de la ley de rapidez para esta reacción, en términos de las concentraciones de los reactivos es: $r_0 = k[\text{HgCl}_2]^x[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y$. Aplicando logaritmo natural: $\ln r_0 = \ln (k[\text{HgCl}_2]^x[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y)$

O bien: $\ln r_0 = \ln [\text{HgCl}_2]^x + \ln [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y + \ln k$.

Por lo tanto: $\ln r_0 = x \ln [\text{HgCl}_2] + y \ln [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \ln k$ pero $z = \ln k$ entonces:

Entonces: $\ln r_0 = x \ln [\text{HgCl}_2] + y \ln [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + z$ o bien:

$x \ln [\text{HgCl}_2] + y \ln [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + z = \ln r_0$ Sustituyendo los valores de la tabla para cada experimento:

Experimento 1: $x \ln [0.1050] + y [0.15] + z = \ln(1.78 \times 10^{-5}) \dots\dots\dots(1)$

Experimento 2: $x \ln [0.1050] + y [0.30] + z = \ln(7.12 \times 10^{-5}) \dots\dots\dots(2)$

Experimento 3: $x \ln [0.0525] + y [0.30] + z = \ln(3.56 \times 10^{-5}) \dots\dots\dots(3)$

Resolviendo el sistema simultáneo de tres ecuaciones lineales con tres incógnitas:

Restando a la ecuación (2) la ecuación (3):

$$(x \ln[0.1050] + y[0.30] + z) - (x \ln[0.0525] + y[0.30] + z) = \ln(7.12 \times 10^{-5}) - \ln(3.56 \times 10^{-5}) \text{ o bien:}$$

$$x \ln[0.1050] + y[0.30] + z - x \ln[0.0525] - y \ln[0.30] - z = \ln \frac{7.12 \times 10^{-5}}{3.56 \times 10^{-5}} \text{ simplificando términos:}$$

$$x \ln[0.1050] - x \ln[0.0525] = \ln \frac{7.12 \times 10^{-5}}{3.56 \times 10^{-5}} \text{ por lo tanto: } x \ln \frac{[0.1050]}{[0.0525]} = \ln \left(\frac{7.12 \times 10^{-5}}{3.56 \times 10^{-5}} \right)$$

$$\text{despejando } x: x = \frac{\ln \left(\frac{7.12 \times 10^{-5}}{3.56 \times 10^{-5}} \right)}{\ln \frac{[0.1050]}{[0.0525]}} = 1$$

Por otra parte, restando a la ecuación (1) la ecuación (2):

$$(x \ln[0.1050] + y[0.15] + z) - (x \ln[0.1050] + y \ln[0.30] + z) = \ln(1.78 \times 10^{-5}) - \ln(7.12 \times 10^{-5}) \text{ o bien:}$$

$$x \ln[0.1050] + y[0.15] + z - x \ln[0.1050] - y \ln[0.30] - z = \ln \left(\frac{1.78 \times 10^{-5}}{7.12 \times 10^{-5}} \right)$$

simplificando términos:

$$y \ln[0.15] - y \ln[0.30] = \ln \left(\frac{1.78 \times 10^{-5}}{7.12 \times 10^{-5}} \right) \text{ por lo tanto: } y \ln \frac{[0.15]}{[0.30]} = \ln \left(\frac{1.78 \times 10^{-5}}{7.12 \times 10^{-5}} \right) \text{ despejando } y:$$

$$y = \frac{\ln \left(\frac{1.78 \times 10^{-5}}{7.12 \times 10^{-5}} \right)}{\ln \frac{[0.15]}{[0.30]}} = 2$$

Como $x = 1$; $y = 2$, sustituyendo en la ecuación (1) y despejando z :

$$x \ln[0.1050] + y[0.15] + z = \ln(1.78 \times 10^{-5}) \text{ o bien: } z = \ln(1.78 \times 10^{-5}) - x \ln[0.1050] - y \ln[0.15]$$

$$\text{Sustituyendo los valores de } x, y: z = \ln(1.78 \times 10^{-5}) - \ln[0.1050] - 2 \ln[0.15] = -4.8883$$

$$\text{Pero: } z = \ln k \text{ por lo tanto: } k = e^z = e^{-4.8883} = 7.534 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

Por lo tanto, el orden parcial con respecto al HgCl_2 es $x = 1$, el orden parcial con respecto al ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es $y = 2$. El orden total de reacción es $n = x + y = 1 + 2 = 3$, en tanto que la constante de rapidez es $k = 7.534 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

La expresión de la ley de rapidez de esta reacción es: $r = k [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$

B) Si $[\text{HgCl}_2] = 0.075 \text{ mol/L}$ y $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.40 \text{ mol/L}$, entonces, la rapidez inicial r_0 será:

$$r_0 = k [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 = [7.534 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}] [0.075 \text{ mol/L}] [0.40 \text{ mol/L}]^2$$

$$r_0 = 9.041 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

20. Para la reacción: $2A(ac) \rightarrow B(ac) + C(ac)$, se sabe que, a 1 bar, la dependencia de la constante de equilibrio como función de la temperatura, está dada por la siguiente expresión:

$$\ln K_c = \frac{2530.5}{T} - 0.367 \ln T - 1.56 \quad \text{donde } T / (\text{K})$$

A) Calcule K_c y ΔG_r^0 (en J/mol) a 75°C .

B) Obtenga ΔH_r^0 (en J/mol) y ΔS_r^0 (en J/mol·K) a 75°C .

Resolución:

A) Si $T = (75^\circ\text{C}) \left(\frac{1\text{K}}{1^\circ\text{C}} \right) + 273.15\text{K} = 348.15\text{K}$

$$\ln K_c = \frac{2530.5}{T} - 0.367 \ln T - 1.56 \quad \text{despejando } K_c: \quad K_c = \exp \left[\frac{2530.5}{T} - 0.367 \ln T - 1.56 \right]$$

O bien: $K_c = \exp \left[\frac{2530.5}{348.15\text{K}} - 0.367 \ln(348.15) - 1.56 \right] = 35.2$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_c = -(8.314\text{J/mol} \cdot \text{K})(348.15\text{K}) \ln(35.2) = -10395.9\text{J/mol}$$

B) De la ecuación de van't Hoff: $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$ o bien: $\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P$

Pero $\ln K_c = \frac{2530.5}{T} - 0.367 \ln T - 1.56$ entonces al sustituir en la ecuación para ΔH_r^0 :

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{2530.5}{T} - 0.367 \ln T - 1.56 \right]_P \quad \text{por lo tanto:}$$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2530.5}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} (0.367 \ln T) - \frac{\partial}{\partial T} (1.56) \right]_P$$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left[2530.5 \frac{\partial}{\partial T} (T^{-1}) - 0.367 \frac{\partial}{\partial T} (\ln T) - \frac{\partial}{\partial T} (1.56) \right]_P$$

derivando con respecto a T :

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left[-2530.5T^{-2} - \frac{0.367}{T} \right]_P \quad \text{por lo tanto:}$$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left[-\frac{2530.5}{T^2} - \frac{0.367}{T} \right]_P \quad \text{Si } T = 348.15\text{K, entonces:}$$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 \left[-\frac{2530.5}{T^2} - \frac{0.367}{T} \right]_P = (8.314\text{J/mol} \cdot \text{K})(348.15\text{K})^2 \left[-\frac{2530.5}{(348.15\text{K})^2} - \frac{0.367}{348.15\text{K}} \right]_P$$

$$\Delta H_r^0 = -21927.2\text{J/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad \text{despejando } \Delta S_r^0: \quad \Delta S_r^0 = \frac{\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0}{T}$$