

Físicoquímica Aplicada 2013 - Guía de Ejercicios

Modelo Cinético de los gases

- A partir de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, obtenga la expresión para la velocidad media de las moléculas en el gas \bar{v} .
 - Demuestre que la velocidad relativa promedio entre moléculas en el gas es $\overline{v_{rel}} = \sqrt{2}\bar{v}$. Pista: considere dos moléculas de gas con velocidades vectoriales \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 , su velocidad relativa es entonces $v_{rel} = \sqrt{\mathbf{v}_{rel}\mathbf{v}_{rel}} = \sqrt{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)}$
 - Demuestre que el camino libre medio es $\lambda = 1/(\sqrt{2}\sigma n)$, donde σ es la sección eficaz de interacción, la cual es igual a πd^2 si consideramos esferas rígidas de diámetro d . $n = N/V$ es el cociente entre el número de moléculas y el volumen considerado.
 - Obtenga la expresión para la frecuencia de colisiones en un gas perfecto, en función de la presión.
- Las mejoras bombas de vacío de un laboratorio pueden, típicamente, generar vacío del orden de 1 nTorr. A 25°C, asumiendo que el aire consiste de moléculas con un diámetro de colisión de 395 pm (valor para Nitrógeno), calcular: i) la velocidad promedio de las moléculas, ii) el camino libre medio, y iii) la frecuencia de colisión en el gas.
- Los cilindros de aire comprimido se llenan típicamente a 200 bar. Para oxígeno, cuál sería el volumen molar a esta presión y 25°C considerando i) que se comporta idealmente, y ii) que cumple la ecuación de van der Waals. Para oxígeno $a = 1,38 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 3,18 \text{ l mol}^{-1}$. Utilicé una calculadora o PC para obtener la solución de la ecuación cúbica.

Primera Ley de la Termodinámica

- Demuestre que para la expansión adiabática de un gas ideal, el valor de ΔH puede calcularse mediante la integración de $dH = V dp$, y evalúe la integral para una expansión adiabática reversible.
- Una muestra de 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se condensa isotérmica y reversiblemente a la fase líquida de agua a 100°C. La entalpía estándar de vaporización de agua a 100°C es $40.656 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule w , q , ΔU , y ΔH para este proceso.
- Una muestra de 2 moles de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ se condensa isotérmica y reversiblemente a la fase líquida a 64°C. La entalpía estándar de vaporización de metanol a 64°C es 35.3 kJ mol^{-1} . Calcule w , q , ΔU , y ΔH para este proceso.
- Una pieza de magnesio de masa 15 g se sumerge en un vaso con ácido clorhídrico diluido. Calcule el trabajo realizado por el sistema como resultado de la reacción química $Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$. La presión atmosférica es de 1.0 atm y la temperatura 25°C.
- Una muestra de 5.0 mol de CO_2 se encuentra originalmente confinada en 15 dm³ a 280 K cuando se expande adiabáticamente contra una presión de 78.5 kPa hasta cuadruplicar su volumen. Calcule q , w , ΔT , ΔU , y ΔH . (la presión final del gas no es necesariamente 78.5 kPa)
- La silanona (SiH_2O) y el silanol (SiH_3OH) son especies que se consideran importantes en la oxidación del silano (SiH_4). Estas especies son mucho más elusivas que sus contrapartes de Carbono. C.L. Darling and H.B. Schlegel (J. Phys. Chem. **97** (1993) 8207) reportaron los siguientes

valores obtenidos de un estudio computacional: $\Delta H_f^\ominus(\text{SiH}_2\text{O}) = -98.3 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\ominus(\text{SiH}_3\text{OH}) = -282 \text{ kJ/mol}$. Calcule las entalpías estándar de las siguientes reacciones:

- (a) $\text{SiH}_4(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3\text{OH}(\text{g})$
- (b) $\text{SiH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (c) $\text{SiH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

Note que $\Delta H_f^\ominus(\text{SiH}_4, \text{g}) = +34.3 \text{ kJ/mol}$ (CRC Handbook 2004).

- 10) Un ser humano promedio produce unos 10 MJ de calor por día a través de su actividad metabólica. Si un ser humano fuese un sistema aislado de masa 70 kg, con la capacidad calorífica del agua, qué incremento de temperatura alcanzaría en un día? Los cuerpos humanos son de hecho sistemas abiertos. Si consideramos que el principal mecanismo de pérdida de calor es a través de la evaporación de agua, qué masa de agua evaporaría un humano a lo largo de un día para mantener su temperatura constante? Es esta asunción razonable?
- 11) Una muestra de azúcar d-ribosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) de masa 0,727 g se ubica en un calorímetro y se quema en exceso de oxígeno; la temperatura aumenta en 0,910 K. En otro experimento usando el mismo calorímetro, la combustión de 0.825 g de ácido benzoico, el cual tiene una energía interna de combustión de -3251 kJ/mol , produjo un incremento de temperatura de 1,940 K. Calcule la energía interna de combustión de la d-ribosa y su entalpía de formación.
- 12) Cuando 1.3584 g de acetato tri-hidrato de sodio se mezclan en 100.0 cm³ of HCl (aq) 0.2000 M a 25°C en un calorímetro de solución, la temperatura cae en 0,397 °C debido a la reacción $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La capacidad calorífica del calorímetro es 91.0 J/K y la capacidad calorífica por unidad de volumen de la solución de ácido es 4.144 J/K/cm³. Determine la entalpía estándar de formación del catión sodio en solución acuosa. La entalpía estándar de formación del acetato de sodio tri-hidrato es -1064 kJ/mol .

Segunda Ley de la Termodinámica

- 13) Calcule el cambio de entropía cuando 50 kJ se transfieren de manera reversible e isotérmica en forma de calor a un bloque de cobre grande a i) 0°C y ii) 70°C.
- 14) Calcule la entropía molar de una muestra de Neón de volumen constante a 500 K, sabiendo que a 298 K es de 146,22 J/k/mol.
- 15) Una muestra de 2 moles de un gas perfecto diatómico a 250 K se comprime reversible y adiabáticamente hasta que su temperatura alcanza 300 K. Si $C_{v,m} = 27,5 \text{ J/K/mol}$, calcule $q, w, \Delta U, \Delta H$ y ΔS
- 16) Calcule ΔH y ΔS_{tot} cuando se ponen en contacto dos bloques de hierro de masa 1 kg cada uno dentro de un contenedor aislado, y uno de los bloques se encuentra a 200 °C y el otro a 25°C. La capacidad calorífica del hierro es 0,449 J/K/g y se puede asumir constante en el rango de temperaturas involucrado.
- 17) Calcule la energía estándar de Gibbs para la reacción $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 298 K, usando valores de entropías y entalpías estándar de tablas de datos.
- 18) Un bloque de cobre de masa 500 g se encuentra inicialmente a 293 K y en contacto térmico con un calentador eléctrico de masa despreciable y resistencia 1 kΩ. Una corriente de 1 A se pasa durante 15 s. Calcule el cambio de entropía del cobre considerando $C_{p,m} = 24,4 \text{ J/K/mol}$. Se repite el experimento pero ahora con el cobre sumergido en una corriente de agua que mantiene la temperatura constante a 293 K. Calcule en este caso el cambio de entropía del cobre y del agua.

- 19) El compuesto 1,3,5-trichloro-2,4,6-trifluorobenceno es un intermediario en la conversión de hexachlorobenceno en hexafluorobenceno, y sus propiedades termodinámicas han sido examinadas mediante mediciones de su capacidad calorífica en un amplio rango de temperaturas (R.L. Andon and J.F. Martin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 871 (1973)). Algunos de los datos son:
- | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T [K] | 14.14 | 16.33 | 20.03 | 31.15 | 44.08 | 64.81 |
| $C_{p,m}$ [J /K/mol] | 9.492 | 12.70 | 18.18 | 32.54 | 46.86 | 66.36 |
| T [K] | 100.90 | 140.86 | 183.59 | 225.10 | 262.99 | 298.06 |
| $C_{p,m}$ [J /K/mol] | 95.05 | 121.3 | 144.4 | 163.7 | 180.2 | 196.4 |
- Calcule la entalpía molar relativa a su valor a $T=0$ y la entropía molar de tercera ley (e.d. $S(T=0)=0$).
- 20) Calcule ΔG_r a 375 K para la reacción $2 \text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CO}_2(g)$ a partir de los valores de ΔH_r y ΔG_r a 298 K y la ecuación de Gibbs-Helmholtz.
- 21) En las células biológicas, la energía liberada por la oxidación de los alimentos se almacena en moléculas de trifosfato de adenosina (ATP o ATP^{4-}). La clave en el accionar de ATP es su posibilidad de perder su fosfato terminal mediante hidrólisis y formar difosfato de adenosina (ADP or ADP^{3-}): $\text{ATP}^{4-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{ADP}^{3-}(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 A $\text{pH} = 7,0$ y 37°C la entalpía y la energía de Gibbs de hidrólisis son $\Delta H_r = -20 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G_r = -31 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. En estas condiciones, la hidrólisis de 1 mol de $\text{ATP}^{4-}(\text{aq})$ resulta en la extracción de 31 kJ de energía que pueden usarse para realizar trabajo no-expansivo como por ejemplo la síntesis de aminoácidos, contracción muscular, o la activación de circuitos neuronales en el cerebro. (i) Calcule con su signo la entropía de hidrólisis de ATP a $\text{pH}=7,0$ y 310 K. (ii) Suponga que el radio de una célula biológica típica es de $10 \mu\text{m}$ y que en su interior se hidrolizan 106 moléculas de ATP cada segundo. Cuál es la densidad de potencia de la célula en Watts por m^3 ? (comentario: Una batería de una laptop entrega 15W y tiene un volumen de 100 cm^3 , aproximadamente). (iii) La formación de glutamina a partir de glutamato e iones amonio requiere de $14,2 \text{ kJ/mol}$. La energía para esta reacción se obtiene de hidrólisis de ATP a ADP, mediada por la encima glutamina sintetasa. Cuantos moles de ATP deben hidrolizarse para formar 1 mol de glutamina.

Cambios de fase de sustancias puras

- 22) La presión de vapor de diclorometano a $24,1^\circ\text{C}$ es de 53,3 kPa y su entalpía de vaporización es $28,7 \text{ kJ/mol}$. Estime la temperatura a la cual la presión de vapor es de 70,0 kPa.
- 23) El punto de ebullición normal de hexano es de $69,0^\circ\text{C}$. Estime i) su entalpía de vaporización, y ii) su presión de vapor a 25°C y 60°C .
- 24) Qué fracción de la entalpía de vaporización de etanol se consume en la expansión de su vapor?
- 25) Antes de que se descubriera que es un gas dañino para la capa de Ozono, el freon-12 (CF_2Cl_2) se usaba frecuentemente como agente de dispersión en envases de spray (p.e. para el cabello o desodorantes). Su entalpía de vaporización a la temperatura de ebullición normal de $-29,2^\circ\text{C}$ es de $20,25 \text{ kJ/mol}$. Estime la presión que debe resistir un contenedor con freon-12 a 40°C (temperatura que alcanza una lata expuesta al sol). Asuma que ΔH_{vap} es constante en el rango de temperaturas involucrado e igual a su valor a $-29,2^\circ\text{C}$.
- 26) Las proteínas son polipéptidos, polímeros de amino ácidos que existen en forma de estructuras ordenadas mediante una variedad de interacciones moleculares. Sin embargo, cuando alguna condición cambia, la estructura compacta de una cadena polipeptídica puede colapsar en un ovillo aleatorio. Este cambio estructural puede considerarse como una transición de fase, la cual ocurre a una dada temperatura de "fusión" T_f , la cual es mayor cuanto más y más fuertes son las interacciones moleculares en la cadena. Un tratamiento termodinámico permite hacer predicciones de T_m para el desdoblado de un polipéptido helicoidal unido mediante uniones de hidrogeno en forma de un ovillo aleatorio. Si un polipéptido tiene n amino ácidos, se forman $n-4$

uniones de hidrogeno en una hélice-alfa (la forma más común de hélice que ocurre naturalmente en proteínas). Como el primer y último aminoácido de la cadena pueden moverse libremente, n-2 aminoácidos forman la hélice compacta y tienen movilidad restringida. Basado en estas ideas, la energía molar de Gibbs de desdoblado de un polipéptido con n>5 puede escribirse como:

$$\Delta G_m = (n - 4) \Delta_{uh}H_m - (n - 2)T\Delta_{uh}S_m$$

donde $\Delta_{uh}H_m$ and $\Delta_{uh}S_m$ son, respectivamente, la entalpia y entropía molar de disociación de una unión de hidrogeno en el polipéptido.

(i) justifique la forma de la ecuación para la energía libre de Gibbs para el proceso de desdoblado. Por qué los factores (n-4) y (n-2) para la entalpia y la entropía.

ii) Muestre que Tf puede escribirse como $T_f = (n - 4) \Delta_{uh}H_m / (n - 2)\Delta_{uh}S_m$

iii) Grafique $T_f / (\Delta_{uh}H_m / \Delta_{uh}S_m)$ para $4 < n < 21$. A qué valor de n T_f cambia menos que 1% cuando n se incrementa en 1?

Mezclas simples

- 27) La siguiente tabla indica las presiones de vapor de mezclas de lodoetano (I) y acetato de etilo (A) a 50°C. Encuentre los coeficientes de actividad de ambos componentes en base a (a) la ley de Raoult, y (b) la ley de Henry considerando al lodoetano como soluto.

x_I	0	0.0579	0.1095	0.1918	0.2353	0.3718	0.5478	0.6349	0.8253	0.9093	1.0000
p_I/kPa	0	3.73	7.03	11.7	14.05	20.72	28.44	31.88	39.58	43.00	47.12
p_A/kPa	37.38	35.48	33.64	30.85	29.44	25.05	19.23	16.39	8.88	5.09	0

Equilibrio químico

- 28) El bromuro de Etidio (BrEt) se une a ADN mediante un proceso denominado intercalación, en el que el catión aromático etidio se mete entre dos pares adyacentes de bases de ADN. Se realiza un experimento de diálisis de equilibrio para estudiar la unión entre BrEt y una cadena corta de ADN. Una muestra de una solución 1M de ADN se dializa contra un exceso de BrEt y se obtiene la siguiente data para la concentración total de EtBr:

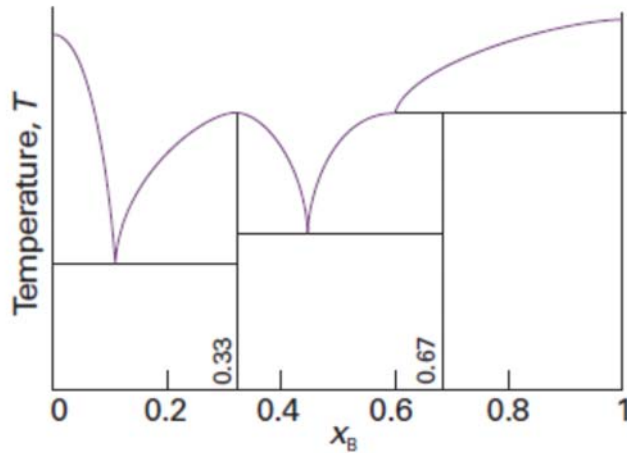
[BrEt] / μM					
Lado sin ADN	0.042	0.092	0.204	0.526	1.150
Lado con ADN	0.292	0.590	1.204	2.531	4.150

A partir de estos datos, haga un gráfico de Scatchard y evalúe la constante de equilibrio intrínseca K, y el número total de sitios de por molécula de ADN. Es aplicable el modelo de sitios de unión idénticos e independientes?

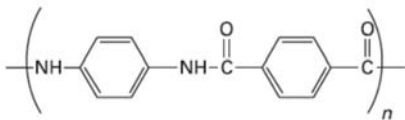
Diagramas de fase

- 29) Dibuje diagramas de fase para los siguientes sistemas. Indique en cada región e intersección qué materiales (compuestos o azeotropos) se encuentran presentes, y en qué fase se encuentran (líquido, sólida o gaseosa)
- Diagrama solido-liquido, temperatura vs composición, para dos componentes.
 - Diagrama líquido-vapos para dos componentes, temperatura y composición constantes, formación de un azeotro a $X_b = 0.25$. Miscibilidad completa.

30) En el diagrama de abajo, indique para cada región qué sustancias (en el caso de compuestos indique la formula) y en qué estado de agregación se encuentran presentes.



31) Algunos polímeros pueden formar un cristal líquido con propiedades físicas inusuales (estas fases suelen denominarse meso-fases). Por ejemplo la fase de cristal líquido de Kevlar es suficientemente fuerte para ser el material de elección para chalecos antibalas y es estable hasta 600 K. Qué interacciones moleculares contribuyen a la formación, estabilidad térmica y resistencia mecánica de la meso-fase de Kevlar líquido cristalino?



32) El diagrama de fases de Bismuto-Cadmio es de interés en metalurgia. Si forma general puede estimarse a partir de las expresiones para la depresión del punto de fusión. Construya un diagrama usando los siguientes datos $T_f(\text{Bi}) = 544,5 \text{ K}$, $T_f(\text{Cd}) = 594 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Bi}) = 10.88 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Cd}) = 6.07 \text{ kJ/mol}$. Estos metales son mutuamente inmiscibles en el estado sólido. Use el diagrama de fases para describir que se observaría cuando un líquido de composición $x(\text{Bi})=0.70$ se enfria lentamente desde 550 K- Cuales son las abundancias relativas del liquido y el solido a (a) 460 K y (b) 350 K. Haga un esquema de la curva de enfriamiento para la mezcla.