

### Problema N°1.

El tetracloruro de carbono funde a 250 K. La presión de vapor del líquido es 10.539 Pa a 290 K y 74.518 Pa a 340 K. La presión de vapor del sólido es 270 Pa a 232 K y 1.092 Pa a 250 K.

a) Calcule  $\Delta H_{\text{fus}}$ ,  $\Delta S_{\text{fus}}$  y  $\Delta G_{\text{fus}}$  para el tetracloruro de carbono.

#### Problema 1

##### Equilibrio Líquido-Vapor

$$\bullet P_1 = 10539 \text{ Pa} = 0,1040 \text{ atm} \quad \bullet T_1 = 290 \text{ K}$$

$$\bullet P_2 = 74518 \text{ Pa} = 0,7354 \text{ atm} \quad \bullet T_2 = 340 \text{ K}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{0,7354 \text{ atm}}{0,1040 \text{ atm}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \left( \frac{1}{340 \text{ K}} - \frac{1}{290 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 32069,41 \text{ J/mol}$$

##### Equilibrio Sólido-Vapor

$$\bullet P_1 = 270 \text{ Pa} = 0,0027 \text{ atm} \quad \bullet T_1 = 232 \text{ K}$$

$$\bullet P_2 = 1092 \text{ Pa} = 0,0108 \text{ atm} \quad \bullet T_2 = 250 \text{ K}$$

$$\ln \frac{0,0108 \text{ atm}}{0,0027 \text{ atm}} = - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \left( \frac{1}{250 \text{ K}} - \frac{1}{232 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = 37138,21 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 37138,21 \text{ J/mol} - 32069,41 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 5068,59 \text{ J/mol}$$

Notas:

$$\Delta S_{\text{pos}} = \frac{\Delta H_{\text{pos}}}{T_{\text{pos}}}$$

$$\Delta S_{\text{pos}} = \frac{5068,59 \text{ J/mol}}{250 \text{ K}} = 20,27 \text{ J/K mol}$$

$\Delta G_{\text{fus}} = 0$ , por ser un equilibrio material.

b) Calcule el punto de ebullición normal

② Punto de ebullición normal ( $P = 1 \text{ atm}$ )

Equilibrio Líquido-Vapor

$$\ln \frac{0,7354 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = \frac{32069,41 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol K}} \left( \frac{1}{340 \text{ K}} - \frac{1}{T_{\text{eb}}} \right)$$

$$T_{\text{eb}} = 349,5 \text{ K}$$

c) ¿Qué tipo de proceso representa la ecuación de Clapeyron? ¿Se verifica en el punto triple? Calcule la presión y temperatura del punto triple.

La ecuación de Clapeyron representa un equilibrio físico de sustancias puras, en el diagrama de fases corresponde su aplicación a cada una de las líneas de equilibrio. Si, se verifica en el punto triple, puesto que el mismo pertenece a los equilibrios sólido  $\rightleftharpoons$  líquido; líquido  $\rightleftharpoons$  vapor y sólido  $\rightleftharpoons$  vapor.

### Equilibrio Líquido - Vapor

$$\ln P_{\text{PT}} - \ln P_x = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{PT}}} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_x}} + \ln P_x$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + \frac{32069,41 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K mol}} \frac{1}{340 \text{ K}} + \ln 0,7354 \text{ atm}$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + 11,04$$

### Equilibrio Sólido - Vapor

$$\ln P_{\text{PT}} - \ln P_x = - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{PT}}} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \frac{1}{T_x}} + \ln P_x$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + \frac{37138,21 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K mol}} \frac{1}{250 \text{ K}} + \ln 0,0008$$

$$\ln P_{\text{PT}} = - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \frac{1}{T_{\text{PT}}} + 11,33$$

### Punto triple

Equilibrio Sólido Vapor = Equilibrio Líquido Vapor

$$-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ET}}} + 11,04 = -\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ET}}} + 13,33$$

$$-\frac{32069,41 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \frac{1}{T_{\text{ET}}} + 11,04 = -\frac{37138,21 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \frac{1}{T_{\text{ET}}} + 13,33$$

$$T_{\text{ET}} = 266,23 \text{ K}$$

$$\ln P_{\text{ET}} = -\frac{32069,41 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \left( \frac{1}{266,23 \text{ K}} - \frac{1}{340 \text{ K}} \right) + \ln 0,7354 \text{ atm}$$

$$\ln P_{\text{ET}} = -3,45$$

$$P_{\text{ET}} = 0,032 \text{ atm}$$

d) Si se sabe que el  $\text{CCl}_4$  sólido no flota en el  $\text{CCl}_4$  líquido. ¿La temperatura de fusión de  $\text{CCl}_4$  aumentará o disminuirá con la presión?

④  $\rho_{\text{CCl}_4 \text{ sólido}} > \rho_{\text{CCl}_4 \text{ líquido}}$

$V_{\text{CCl}_4 \text{ sólido}} < V_{\text{CCl}_4 \text{ líquido}}$

Equilibrio sólido - líquido  $\uparrow P_2 \cdot P_1 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}} > 0$$

Si aumenta la presión del sistema aumenta la temperatura de fusión

### Problema N°2.

Al agregar 3 g de una sustancia desconocida (X), no volátil, a 100 g de tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) aumenta la temperatura de ebullición de éste en 0,60 K ( $K_b = 5,03 \text{ K kg mol}^{-1}$ ).

a) Calcular la disminución de la temperatura de congelación ( $K_c = 31,8 \text{ K Kg mol}^{-1}$ ), la presión osmótica a  $25^\circ\text{C}$  y el peso molecular del soluto incógnita. La densidad del  $\text{CCl}_4$  es  $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ .

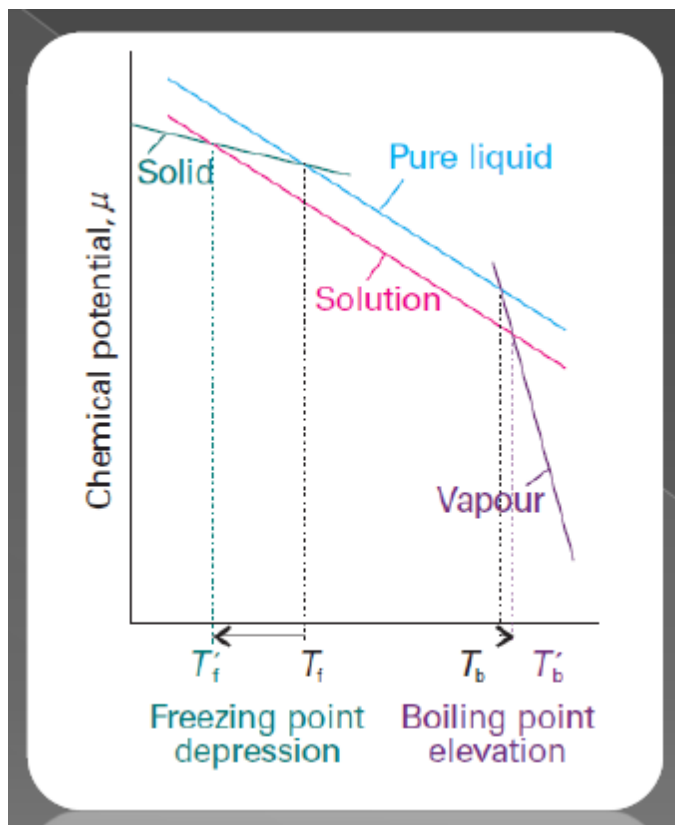
Problema 2

③  $\Delta T_b = K_b m$

$$m = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0,6 \text{ K}}{(5,03 \text{ K kg/mol})} = 0,12 \text{ mol/kg}$$
$$\Delta T_c = K_c m = 31,8 \text{ K kg/mol} \cdot 0,12 \text{ mol/kg} = 3,816 \text{ K}$$
$$M = \frac{0,012 \text{ mol}_x}{100 \text{ g}_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{159 \text{ g}_{\text{CCl}_4}}{\text{mol}_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,1908 \text{ mol}_x/\text{L}$$
$$\Pi = C_x RT = 0,1908 \frac{\text{mol}_x}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K} = 4,67 \text{ atm}$$
$$PM = \frac{3 \text{ g}_x}{100 \text{ g}_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{100 \text{ g}_{\text{CCl}_4}}{0,012 \text{ mol}_x} = 250 \text{ g/mol}$$

b) ¿Por qué razón las propiedades coligativas se manifiestan en soluciones que contienen solutos no volátiles?

El soluto no volátil ejerce un efecto de disminución del potencial químico en el solvente líquido, no en el vapor ni en el sólido lo cual da lugar a las diferentes propiedades coligativas estudiadas.



c) ¿Cuál será la condición necesaria para que ambas soluciones alcancen la misma temperatura de ebullición?

La condición es que se ejerza sobre el solvente el mismo efecto en la disminución del potencial químico en solución, lo cual ocurre cuando las soluciones tienen la misma concentración molar (moles soluto/kg solvente) o molar (moles de soluto/litro de solución).

### Problema N°3.

Un becario realizó tres mezclas de dos líquidos volátiles incógnita A y B en Erlenmeyers de 10 litros de capacidad. Una vez cerrados los recipientes anotó en su cuaderno información sobre esas mezclas. Como el becario era un poco torpe, derramó las soluciones sobre su cuaderno y perdió parte de los datos anotados. Lo único que recordaba era que su director le había pedido que una de las mezclas debía ser equimolar en la fase líquida.

Los datos experimentales no se pudieron recuperar, pero podemos ayudar al becario a completar la información faltante en su tabla mediante el empleo de un método gráfico, considere comportamiento ideal de los líquidos y de los gases.

Temperatura de trabajo: 25 °C.

|                                         | Mezcla 1 | Mezcla 2 | Mezcla 3 |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|
| $X_{A(\text{líquido})}$                 | 0,6      |          | 0,5      |
| $X_{B(\text{líquido})}$                 |          | 0,3      |          |
| $X_{A(\text{gas})}$                     |          |          |          |
| $X_{B(\text{ga})}$                      |          |          |          |
| <b>Moles totales en la fase gaseosa</b> | 0,0318   | 0,0441   | 0,0351   |

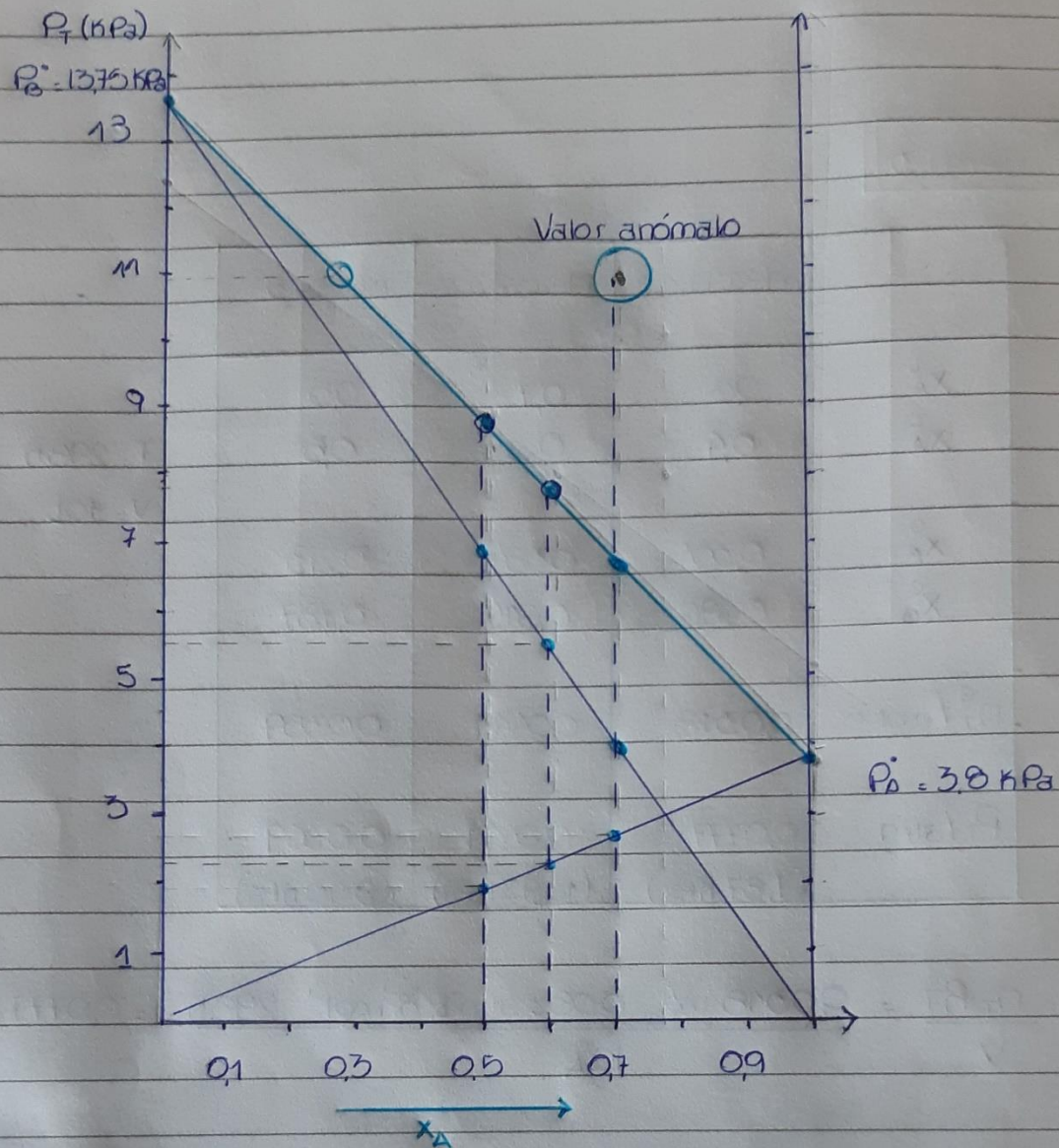
# Problema 3

|                        | Mezcla 1   | Mezcla 2    | Mezcla 3   |
|------------------------|------------|-------------|------------|
| $x_A^L$                | 0,6        | 0,7         | 0,5        |
| $x_B^L$                | 0,4        | 0,3         | 0,5        |
| $x_A^G$                | 0,304      | 0,384       | 0,213      |
| $x_B^G$                | 0,696      | 0,614       | 0,787      |
| $n_T^G / \text{moles}$ | 0,0318     | 0,0441      | 0,0359     |
| $P_T / \text{atm}$     | 0,0777     | 0,0441      | 0,0369     |
|                        | (7,87 kPa) | (10,72 kPa) | (8,90 kPa) |

T = 298 K

V = 10 L

$$P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{0,0318 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,0777 \text{ atm}$$



Mezcla 1. Para  $x_A^L = 0.6$   $P_A = 2.4 \text{ kPa}$

$$x_A^G = \frac{P_A}{P_T} = \frac{2.4 \text{ kPa}}{7.9 \text{ kPa}} = \underline{0.304}$$

$$\underline{P_B = 5.5 \text{ kPa}}$$

$$x_B^G = \frac{P_B}{P_T} = \frac{5.5 \text{ kPa}}{7.9 \text{ kPa}} = \underline{0.696}$$

Mezcla 2 Para  $X_A^L = 0,7$   $P_A = 2,7 \text{ kPa}$

$$X_A^G = \frac{P_A}{P_T} = \frac{2,7 \text{ kPa}}{7,0 \text{ kPa}} = \underline{0,386}$$

$$P_B = 4,3 \text{ kPa}$$

$$X_B^G = \frac{P_B}{P_T} = \frac{4,3 \text{ kPa}}{7,0 \text{ kPa}} = \underline{0,614}$$

Mezcla 3. Para  $X_A^L = 0,5$   $P_A = 1,9 \text{ kPa}$

$$X_A^G = \frac{P_A}{P_T} = \frac{1,9 \text{ kPa}}{8,9 \text{ kPa}} = \underline{0,213}$$

$$P_B = 7,0 \text{ kPa}$$

$$X_B^G = \frac{P_B}{P_T} = \frac{7,0 \text{ kPa}}{8,9 \text{ kPa}} = \underline{0,787}$$

Gráficos 50 → 12,5

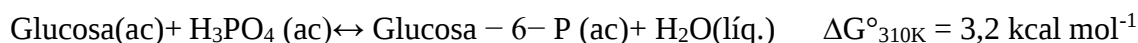
Cálculos 20 → 5

¿La entalpía de la mezcla A – B es igual, mayor o menor que la que poseen los componentes puros a la misma temperatura?

$\Delta H_{\text{mezcla}} = 0$ , porque se trata de una solución ideal.

#### Problema N°4

Las rutas metabólicas siguen una lógica o un concepto que, una vez entendido, facilita el análisis y la exploración de cualquier ruta. El primer paso de una ruta metabólica normalmente incluye la activación del sustrato en un compuesto de alta energía. Tome como ejemplo el primer paso en la glucólisis (catabolismo anaeróbico de glucosa) donde una molécula de glucosa se fosforila antes de que pueda usarse para el catabolismo oxidativo. Esta reacción puede verse como la suma de dos reacciones separadas:



Determine la constante de equilibrio para la reacción global a 37 °C. a) ¿Hacia dónde se halla desplazado el equilibrio para la reacción global en condiciones normales?

Problema 4

$$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{ADP(ac)} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (ac)} \quad \Delta G^\circ_{310\text{K}} = -7,5 \text{ kcal/mol}$$
$$\text{Glucosa(ac)} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (ac)} \rightleftharpoons \text{Glucosa - 6-P (ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta G^\circ_{310\text{K}} = 3,2 \text{ kcal/mol}$$

---

$$\text{ADP(ac)} + \text{Glucosa(ac)} \rightleftharpoons \text{ADP(ac)} + \text{Glucosa - 6-P(ac)} \quad \Delta G^\circ_{310\text{K}} = x$$
$$\Delta G^\circ_{310\text{K}} = \Delta G^\circ_{310\text{K}(1)} + \Delta G^\circ_{310\text{K}(2)} = -7,5 \text{ kcal mol}^{-1} + 3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ_{310\text{K}} = -4,3 \text{ kcal mol}^{-1} = -17991,2 \text{ J mol}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad \therefore K_c = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$
$$K_c = e^{-(-17991,2 \text{ J/mol} \cdot 8,314 \text{ J/Kmol} \cdot 310 \text{ K})} = e^{6,9805}$$

$K_c = 1075,46$

El equilibrio se halla desplazado hacia la formación de los productos.

b) ¿Qué ocurre si la reacción se efectúa a 25 °C en lugar de 37 °C?

Si cambia la temperatura, cambia la constante de equilibrio y su valor dependerá del  $\Delta H_{\text{reacción}}$ .

Consecuencias:

Si  $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

a) Si  $\Delta H^\circ > 0$  (endotérmica)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta H^\circ}{R} > 0 \\ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \end{array} \right\} \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} > 0 ; K_p^\circ(T_2) > K_p^\circ(T_1)$$

$T \uparrow K_p^\circ \uparrow$

Al aumentar T se favorece la formación de productos.

Consecuencias:

Si  $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

b) Si  $\Delta H^\circ < 0$  (exotérmica)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta H^\circ}{R} < 0 \\ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \end{array} \right\} \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} < 0 ; K_p^\circ(T_2) < K_p^\circ(T_1)$$

$T \uparrow K_p^\circ \downarrow$

Al aumentar T se favorece la formación de reactivos.

Consecuencias:

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Si  $T_2 > T_1$

c) Si  $\Delta H^\circ = 0$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = 0 ; K_p^\circ(T_2) = K_p^\circ(T_1)$$

La constante de equilibrio no cambia con T