

**Guía de Ejercicios: Físico-Química
"El Comportamiento de las Soluciones"**

Ejercicio 1) Un mol de cromo sólido a 1600 °C se agrega a una gran cantidad de una solución líquida de Fe-Cr (en la cual $X_{Fe} = 0.8$) que también se encuentra a 1600 °C. Si el Fe y el Cr forman una solución Raoultiana, calcule los cambios de calor y de entropía de la solución resultante. Asuma que la diferencia de capacidades calóricas entre el Cr sólido y líquido es despreciable.

Respuesta: Cambio de calor = calor de fusión del Cr + $\Delta H^M_{Cr} = 5000 + 0 = 5000$ calorías; cambio de entropía = entropía de fusión del Cr + $\Delta S^M_{Cr} = 5000/2173 - R \ln X_{Cr} = 5,498$ unidades de entropía.

Ejercicio 2) Las energías libres de formación, ΔG^M , de una aleación líquida Sn-Cu a 1320 °C, en función de la composición, se entregan en la tabla de más abajo. A partir de éstos datos calcule las actividades del Sn (a_{Sn}) y del Cu (a_{Cu}) en función de la composición a 1320 °C.

X_{Sn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\Delta G^M, \text{cal./mol}$	0	-1777	-2739	-3187	-3322	-3257	-3025	-2618	-2025	-1264	0

Respuesta:

X_{Sn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
a_{Sn}	0	0,015	0,077	0,201	0,333	0,457	0,577	0,692	0,799	0,900	1
a_{Cu}	1	0,853	0,644	0,472	0,362	0,279	0,210	0,150	0,097	0,048	0

Ejercicio 3) La aleación sólida Au-Cu se comporta termodinámicamente como una solución regular. ΔH^M en función de la composición (a 500 °C) está dado por:

X_{Cu}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta H^M, \text{cal./mol}$	-355	-655	-910	-1120	-1230	-1240	-1130	-860	-460

Calcule:

a) $\Delta \bar{H}_{Cu}^M$ y $\Delta \bar{H}_{Au}^M$ para $X_{Cu} = 0,3$

b) ΔG^M para $X_{Cu} = 0,3$

c) Las presiones parciales del Cu y del Au ejercidas por la aleación $X_{Cu} = 0,3$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Respuesta: (a) $\Delta \bar{H}_{Cu}^M = -2600$ calorías, $\Delta \bar{H}_{Au}^M = -200$ calorías (b) $a_{Cu} = 0,055$, $a_{Au} = 0,614$, $\Delta G^M = -1860$ calorías (c) $p_{Cu} = a_{Cu} \cdot p_{Cu}^\circ = 4,63 \cdot 10^{-18}$ atm, $p_{Au} = a_{Au} \cdot p_{Au}^\circ = 1,17 \cdot 10^{-19}$ atm.

Ejercicio 4) Las presiones de vapor ejercidas por el sistema A -B a $1000\text{ }^\circ\text{K}$ están dadas por:

X_A	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
$P_A \cdot 10^6$	5	4,4	3,75	2,9	1,8	1,1	0,8	0,6	0,4

Determine:

- El rango de composición sobre el cual el soluto A obedece la ley de Henry.
- El valor de la constante de Henry a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
- Si la constante de la ley de Henry varía con la temperatura según la siguiente ecuación : $\log K_A = -109,3 / T - 0,2886$ calcule ΔH_A^M en el rango de composición sobre el cual el soluto A obedece la ley de Henry.
- Escriba una ecuación para la variación de ΔH^M con la composición para el mismo rango de composiciones.

Respuesta: (a) $0 < X_A < 0,4$; (b) $k_A = 0,4$; (c) $\Delta H_A^M = -500$ calorías; (d) $\Delta H^M = -500 \cdot X_A$ calorías.

Ejercicio 5) Las actividades del cobre en una aleación líquida Fe - Cu a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ están dadas por:

X_{Cu}	1	0,88	0,79	0,62	0,46	0,32	0,21	0,17	0,14	0,08	0,06	0,044	0,0265
		3	2	6	7	8	7	1	2	8	1	2	
a_{Cu}	1	0,92	0,88	0,87	0,82	0,78	0,72	0,68	0,66	0,52	0,42	0,325	0,216
		3	8	0	1	6	9	7	0	1	4		

Determine la variación de la actividad del Fe (a_{Fe}) con la composición a 1550 °C.

Respuesta : hacer las gráficas correspondientes.

Ejercicio 6) Las actividades del Ni en una aleación líquida Fe - Ni a 1600 °C están dadas por:

X_{Ni}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
a_{Ni}	1	0,89	0,766	0,62	0,485	0,374	0,283	0,207	0,136	0,067

Calcule la variación de la actividad del hierro (a_{Fe}) con la composición para dicho sistema a 1600 °C.

Respuesta: hacer las gráficas correspondientes.

Ejercicio 7) A 473 °C el coeficiente de actividad del plomo en una aleación líquida Pb-Bi varía con la composición según la ecuación $\log \gamma_{Pb} = -0,32(1 - X_{Pb})^2$. Escriba la correspondiente ecuación para la variación de γ_{Bi} con la composición a 473 °C. Si un mol de plomo a 25 °C se agrega a una gran cantidad de aleación líquida de composición $X_{Pb} = 0,5$, que se mantiene por medio de un termostato a 473 °C, calcule:

- el flujo de calor desde el termostato hacia la aleación líquida.
- el aumento de entropía en los alrededores como resultado del proceso.
- la actividad del plomo en una aleación $X_{Pb} = 0,5$ a 746 °K y a 1000 °K.

Respuesta: (a) $\log \gamma_{Bi} = -0,32(1 - X_{Bi})^2$; (b) calor = calor para pasar Pb sólido a 298 °K a Pb líquido a 746 °K + $\Delta H_{Pb}^M = 4224 - 273 = 3951$ calorías; cambio de entropía en el líquido = ΔS (para pasar Pb sólido a 298 °K a Pb líquido a 746 °K) + $\Delta S_{Pb}^M = 8,14 + 1,377$ unidades de entropía; cambio de entropía en el termostato = $-3951 / 746 = -5,296$ unidades de entropía, entropía producida = $8,14 + 1,377 - 5,296 = 4,22$ unidades de entropía, (c) $a_{Pb(746\text{ °K})} = 0,416$; $a_{Pb(1000\text{ °K})} = 0,436$.

Ejercicio 8) Demuestre que si los coeficientes de actividad de una aleación binaria pueden expresarse como:

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 X_B + \frac{1}{2} \alpha_2 X_B^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 X_B^3 + \dots$$

y

$$\ln \gamma_B = \beta_1 X_A + \frac{1}{2} \beta_2 X_A^2 + \frac{1}{3} \beta_3 X_A^3 + \dots$$

sobre todo el rango de composiciones, entonces $\alpha_1 = \beta_1 = 0$, y que si la variación de los coeficientes de actividad pueden representarse por los términos cuadráticos solamente, entonces: $\alpha_2 = \beta_2$

Ejercicio 9) El coeficiente de actividad del zinc en una aleación líquida Cd - Zn a 435 °C puede representarse por :

$$\log \gamma_{Zn} = 0,38 X_{Cd}^2 - 0,13 X_{Cd}^3$$

Calcule la expresión que corresponde a $\log \gamma_{Cd}$ en función de la composición y calcule la actividad del cadmio en una aleación $X_{Cd} = 0,5$ a 435 °C.

Respuesta:

$$\log \gamma_{Cd} = 0,185 X_{Zn}^2 - 0,13 X_{Zn}^3$$

$$a_{Cd} = 0,577$$