

## 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,  $\Delta G^M$ , 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.  $\Delta H^M$  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)  $\Delta G^M$  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  $\Delta H_A^M$  en el rango de composición sobre el cual el soluto A obedece la ley de Henry.
- Escriba una ecuación para la variación de  $\Delta H^M$  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  $\gamma_{Bi}$  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 +  $\Delta H^M_{Pb} = 4224 - 273 = 3951$  calorías; cambio de entropía en el líquido =  $\Delta S$  (para pasar Pb sólido a 298 °K a Pb líquido a 746 °K) +  $\Delta S^M_{Pb} = 8,14 + 1,377$  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:*

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

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