

Problemas de Química VII (Curso 2010)
Correspondientes al Capítulo III de la Unidad I

3 - 1. La presión de vapor del agua a 20° C es 17,535 *torr*. Al disolver isotérmicamente una cierta masa de glucosa en agua a esa temperatura, la presión de vapor de la solución desciende a 17,290 *torr*. Calcular la fracción molar de la glucosa en esa solución,

Solución:

Se llaman soluciones ideales aquellas cuya formación ocurre con aditividad exacta de volúmenes. En la práctica se comportan como ideales las soluciones diluidas de “no electrolitos” no volátiles. Para estas soluciones es aplicable la Ley de Raoult

El descenso relativo de la presión de vapor de una solución es igual a la fracción molar del soluto.

cuya expresión matemática es

$$\frac{p^{\nabla} - p}{p^{\nabla}} = \chi_2 \quad (1)$$

donde p^{∇} es la presión de vapor del solvente puro a esa temperatura y p es la presión de vapor de la solución. Reemplazando en la (1) por los respectivos valores

$$\frac{17,535 - 17,290}{17,535} = 0,014$$

3 - 2. El descenso relativo de la presión de vapor de una solución de benzaldehído en éter a 15° C es 0,132. Calcular la fracción molar del éter en la misma.

Solución:

Que el descenso relativo de la presión de vapor de la solución de benzaldehído en éter sea 0,132 significa que la fracción molar del benzaldehído en la misma es 0,132. Por lo tanto, la fracción molar del solvente (éter) será

$$\chi_1 = 1 - 0,132 = 0,868$$

3 - 3. La presión de vapor del alcohol etílico a 40° C es 135,3 *torr*. Cuál será la fracción molar de la glicerina en solución alcohólica si dicha solución tiene, a la misma temperatura, una presión de vapor de 133,5 *torr*. Suponer comportamiento ideal.

Solución:

Si la solución se comporta idealmente es aplicable la Ley de Raoult, cuya expresión matemática es

$$\frac{p^{\nabla} - p}{p^{\nabla}} = \chi_2$$

Por lo tanto, reemplazando por los valores del problema

$$\chi_2 = \frac{135,3 - 133,3}{135,3} = 0,015$$

3 - 4. Utilizando la ecuación de Duhem - Margules demostrar que si la ley de Raoult es aplicable a un componente de una solución binaria es aplicable también al otro.

Solución:

Si, en una solución binaria, la ecuación de Duhem - Margules

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T_1} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} \quad (1)$$

es válida para el componente 1

$$f_1 = f_1^{\nabla} \chi_1$$

Siendo f_1^{∇} una constante para una presión total y temperatura dadas

$$d \ln f_1 = d \ln \chi_1$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} = 1 \quad (2)$$

comparando la (2) con la (1) se encuentra

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} = 1 \quad (3)$$

cuya integración nos lleva a

$$f_2 = f_2^{\nabla} \chi_2$$

ya que f_2 se hace igual a f_2^{∇} cuando la fracción molar χ_2 es igual a la unidad. Por lo tanto

Si la ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, es también aplicable al otro

3 - 5. Las presiones de vapor del benceno y del tolueno, puros, a 30° C son 118,2 y 36,7 *torr* respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30° C es de 80,0 *torr*?

Solución:

Utilizaremos el subíndice 1 para el benceno. La presión de vapor de la mezcla líquida es

$$p = \chi_1 p_1^\vee + (1 - \chi_1) p_2^\vee = 118,2 \chi_1 + 36,7(1 - \chi_1) = 80,0$$

de donde se deduce que

$$\chi_1 = 0,53$$

3 - 6. La composición del aire, en volumen es 78,06 % de N₂; 21,00 % de O₂ y el resto constituido por gases inertes. Los coeficientes de absorción del N₂ y del O₂ en agua a 20° C son 0,0150 y 0,0280, respectivamente. Calcular la composición molar de los gases disueltos en agua saturada de aire a 20° C suponiendo que los gases se comportan idealmente (despreciar la solubilidad de los gases inertes en agua)

Solución :

Se define *coeficiente de absorción de Bunsen* (R. Bunsen 1857) como *el volumen de gas, reducido a 0° C y 1 atm de presión, disuelto por unidad de volumen de solvente a la temperatura de la experiencia bajo la presión parcial del gas de 1 atm.*

Si los gases se comportan idealmente

$$p_{N_2} V = n_{N_2} RT$$

$$p_{O_2} V = n_{O_2} RT$$

Es decir, sus presiones parciales son proporcionales al número de moles de cada uno y, por lo tanto, a la composición en volumen.

Si la presión total del aire es 1 *atm*, la presión parcial del N₂ será 0,7806 *atm* y la del O₂ 0,2100 *atm*.

El coeficiente de absorción indica qué volumen de gas se disuelve por unidad de volumen cuando la presión parcial del gas de 1 *atm*. Para las presiones parciales de nuestro problema, las solubilidades serán:

$$\text{Para el N}_2: 0,0150 \times 0,7806 = 0,01171$$

$$\text{Para el O}_2: 0,0280 \times 0,2100 = 0,00588$$

Despreciando los porcentajes de gases nobles disueltos, los porcentajes de N_2 y O_2 disueltos en agua saturada de aire será

Para el N_2 (en moles por ciento)

$$\frac{0,01171}{0,01171 + 0,00588} \times 100 = 66,6\%$$

Para el O_2 (en moles por ciento)

$$\frac{0,00588}{0,01171 + 0,00588} = 33,4\%$$

3 - 7. La solubilidad del nitrógeno gaseoso puro en agua a $25^\circ C$ es de $6,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Calcular la concentración del nitrógeno disuelto en el agua en CNPT, sabiendo que la presión parcial de ese gas en el aire es de $0,785 \text{ atm}$.

Para soluciones líquidas de gases poco solubles es aplicable la ley de Henry

La solubilidad de un gas en un solvente, a una determinada temperatura, es proporcional a la presión del gas en equilibrio con la solución

De la solubilidad del nitrógeno en agua a $25^\circ C$ se concluye que es un gas poco soluble a temperaturas ambientales. Por lo tanto es lícito aplicar la ley de Henry cuya expresión matemática es

$$c_2 = k p_2 \quad (1)$$

El valor de k a $25^\circ C$ se obtiene de los datos

$$k = \frac{c_2}{p_2} = 6,82 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{atm L}}$$

y para $p_2 = 0,7806$

$$c_2 = k p_2 = 6,82 \times 10^{-4} \times 0,7806 = 5,25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3 - 8. La constante crioscópica del agua es $1,86^\circ C/m$. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un descenso en el punto de congelación del agua de $1,86^\circ C$. Calcular la molalidad de una solución acuosa de sacarosa que a $25^\circ C$ reduce la presión de vapor del agua de $23,76 \text{ torr}$ a $22,98 \text{ torr}$

Solución:

La definición de molalidad de un soluto 2 en una solución binaria es

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \cdot 1000$$

recordando que el número de moles de un componente es igual al cociente entre su masa m y su masa molar M

$$\frac{m M_1}{1000} = \frac{n_2}{n_1}$$

y, para soluciones diluidas

$$\frac{n_2}{n_1} \cong \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \chi_2$$

Por lo tanto, el descenso relativo de la presión de vapor será

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} = \chi_2$$

o

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} \cong \frac{m M_1}{1000}$$

y

$$m = \frac{1000}{M_1} \frac{p^\nabla - p}{p^\nabla}$$

$$m = \frac{1000}{18,0} \frac{23,76 - 22,98}{23,76} = 1,824 \text{ molal}$$

3 - 9. Calcular a qué temperatura solidificará una solución acuosa que contiene 1,7100g de lactosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 3600g de agua. La lactosa o azúcar de leche es un sólido no electrolito, no volátil cuya masa molar es 342,0 g/mol.

Solución:

Para *soluciones diluidas de no electrolitos no volátiles*, el descenso crioscópico es proporcional a la molalidad de la solución.

$$\Delta T_c = k_c m$$

Siendo la masa molar de la lactosa $342,0 \text{ g/mol}$, $1,7100 \text{ g}$ de esa sustancia corresponden a $0,005$ moles. Como están disueltos en 3600 g de agua, en 1000 g de agua habrá $1000 \times 0,005/3600 = 0,00139$ moles. Esto es, la molalidad m de la solución será $0,00139$. El descenso crioscópico será

$$\Delta T_c = 1,86 \times 0,00139 = - 0,0026^\circ \text{ C}$$

Como el agua solidifica a 0° C (a 1 atm), esa solución solidificará a $- 0,0026^\circ \text{ C}$

3 - 10. La constante ebulloscópica del agua es $0,52^\circ \text{ C/m}$. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un aumento en el punto de ebullición del agua de $0,52^\circ \text{ C}$. Sobre esta base, calcular a que temperatura hervirá la solución del ejercicio anterior bajo la presión de 1 atm .

Solución :

El ascenso ebulloscópico ΔT_e para soluciones diluidas de no electrolitos no volátiles es proporcional a la molalidad de la solución

$$\Delta T_e = k_e m$$

Como la solución es $0,00139 \text{ m}$ es

$$\Delta T_e = 0,52 \times 0,00139 = 0, 00072^\circ \text{ C}$$

Por lo tanto, la solución hervirá a $100^\circ \text{ C} + 0,00072 = 100,00072^\circ \text{ C}$

3 - 11. La constante crioscópica del ácido acético es $3,90^\circ \text{ C/m}$; la del agua $1,86^\circ \text{ C/m}$. Calcular cuál es el punto de fusión del ácido acético puro sabiendo que una solución de $0,4$ moles de etanol en 780 g de acético tiene un punto de fusión que es $15,0^\circ \text{ C}$ mayor que una solución de $0,215 \text{ m}$ de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en agua.

Solución :

La molalidad m_1 de la solución de etanol en ácido acético es $0,4 \times 1000/780 = 0,51282 \text{ m}$ y producirá un descenso crioscópico ΔT_1

$$\Delta T_1 = k_1 m_1 = 3,90 \times 0,51282 = 2,0000^\circ \text{ C}$$

El descenso crioscópico ΔT_2 de la solución acuosa de etanol será

$$\Delta T_2 = k_2 m_2 = 1,86 \times 0,215 = 0,4000^\circ \text{ C}$$

Por lo tanto, el punto de fusión de la solución acuosa será $- 0,4^\circ \text{ C}$, el de la solución acética será $- 0,4 + 15,0^\circ \text{ C} = 14,6^\circ \text{ C}$. Con lo que el ácido acético funde a $14,6 + 2,0 = 16,6^\circ \text{ C}$.

3 - 12. La presión osmótica de la sangre es bastante elevada, alrededor de 7,8 atm a 37 °C. Calcular la concentración molar de una solución acuosa de glucosa (C₆H₁₂O₆) que sea isotónica con la sangre.

Solución :

Se trata de establecer cuál es la concentración de un solución de glucosa para que a 37° C tenga una presión osmótica de $\Pi = 7,8 \text{ atm}$. En primera aproximación podemos aplicar la ecuación de van't Hoff

$$\Pi = cRT$$

$$c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7,8}{0,082 \times 310} = 0,307 \text{ M}$$

3 - 13. Una muestra de 7,85 g de un compuesto orgánico 93,75 % de C y 6,25 % de H, se disuelve en 301g de benceno produciendo un descenso crioscópico de 1,05 °C. Calcular la masa molar del compuesto y su fórmula molecular sabiendo que la constante crioscópica es 5,12 °C/m.

Solución :

De los datos del problema se encuentra que en 100g de compuesto hay 93,75/12,0 = 7,8125 átomogramos de C y 6,25/1,0 = 6,25 átomogramos de H. Lo que corresponde a una fórmula empírica C_{7,8125}H_{6,25} o, lo que lo mismo C_{1,25}H₁. Para expresar esta fórmula empírica mediante números enteros, basta multiplicar ambos subíndice por 4, obteniéndose una fórmula mínima C₅H₄.

La molalidad de la solución viene dada por

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \cdot 1000$$

que combinada con

$$\Delta T_e = k_e m$$

permiten calcular M_2

$$M_2 = K_c \frac{m_2}{\Delta T_c m_1} 1000$$

$$M_2 = 128.1 \text{ g/mol}$$

como la masa molar del compuesto es el doble de la que corresponde a la fórmula mínima C₅H₄ se deduce que la fórmula molecular será C₁₀H₈

3 - 14. Calcular la molalidad iónica media de una solución de Na₃PO₄ 0,01 m.

Solución:

El Na_3PO_4 es un electrolito fuerte que se disocia según



Si la concentración de la sal es 0,01 m

$$m_+ = 3 \times m = 3 \times 0,01 = 0,03$$

$$m_- = 1 \times m = 1 \times 0,01 = 0,01$$

El número de iones v que se forman por la disociación es 4

$$v = v_+ + v_- = 3 + 1 = 4$$

La molalidad iónica media del Na_3PO_4 será

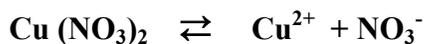
$$m_{\pm}^v = m_+^v m_-^v = 0,03^3 \times 0,01 = 2,7 \times 10^{-7}$$

$$m_{\pm} = 6,46 \times 10^{-3}$$

3 - 15. Calcular la molalidad iónica media y la fuerza iónica de una solución 0,05 m de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Solución:

El $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ es un electrolito fuerte que se disocia según



Si la concentración de la sal es 0,05 m

$$m_+ = 1 \times m = 1 \times 0,05 = 0,05$$

$$m_- = 2 \times m = 2 \times 0,05 = 0,1$$

El número de iones v que se forman por la disociación es 3

$$v = v_+ + v_- = 1 + 2 = 3$$

La molalidad iónica media del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ será

$$m_{\pm}^v = m_+^v m_-^v = 0,05 \times 0,1^2 = 0,005$$

$$m_{\pm} = 0,171$$

La fuerza iónica de la solución será

$$I = \frac{1}{2} [m_{+z_+}^2 + m_{-z_-}^2] = \frac{1}{2} [0,05 \times 2^2 + 0,1] = 0,15 m$$

3 - 16. Suponiendo aplicable la ley límite de Debye - Hückel calcular el valor de γ_{\pm} en soluciones acuosas $10^{-4} m$ de HCl, CaCl_2 y ZnSO_4 a 25°C .

Solución:

La ecuación de Debye Hückel para soluciones acuosas a 25°C toma la forma

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = 0,5092 \ z_+ z_- \ I^{1/2}$$

Para una solución $10^{-4} m$ de HCl la fuerza iónica es

$$I = \frac{1}{2} [m_{+z_+} z_+^2 + m_{-z_-} z_-^2] = \frac{1}{2} [10^{-4} \times 1^2 + 10^{-4} \times 1^2] = 10^{-4} m$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = 0,5092 \times 1 \times 1 \times (10^{-4})^{1/2} = 5,092 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = 1,0051$$

Para una solución $10^{-4} m$ de CaCl_2 la fuerza iónica es

$$I = \frac{1}{2} [m_{+z_+} z_+^2 + m_{-z_-} z_-^2] = \frac{1}{2} [10^{-4} \times 2^2 + 2 \times 10^{-4} \times 1^2] = 3 \times 10^{-4} m$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = 0,5092 \times 2 \times 1 \times (3 \times 10^{-4})^{1/2} = 0,0176$$

$$\gamma_{\pm} = 1,0178$$

Para una solución $10^{-4} m$ de ZnSO_4 la fuerza iónica es

$$I = \frac{1}{2} [m_{+z_+} z_+^2 + m_{-z_-} z_-^2] = \frac{1}{2} [10^{-4} \times 2^2 + 10^{-4} \times 2^2] = 4 \times 10^{-4} m$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = 0,5092 \times 2 \times 2 \times (4 \times 10^{-4})^{1/2} = 0,04074$$

$$\gamma_{\pm} = 1,0416$$