

PROBLEMES tema 6

6.1. Les pressions de vapor del cianur d'hidrogen sòlid i líquid en funció de la temperatura són, respectivament:

$$\text{Log}P_s (\text{mmHg}) = 9.34 - \frac{1864.8}{T}, \quad \text{Log}P_v (\text{mmHg}) = 7.74 - \frac{1453}{T}.$$

(P_s = pressió de sublimació i P_v = pressió de vaporització).

Calculeu: a) Els calors de sublimació, fusió i vaporització. b) la P i T del punt triple. c) El punt d'ebullició normal.

Solució. a) $\Delta h_s = 8522.3 \text{ cal/mol}$, $\Delta h_v = 6640.36 \text{ cal/mol}$, $\Delta h_f = 1881.97 \text{ cal/mol}$. b) $T_{p,t} = 257.4 \text{ K}$, $P_{p,t} = 124.32 \text{ mmHg}$. c) $T_{eb}^0 = 299 \text{ K}$

6.2. Tenim gel a -3°C i 1 at. de pressió i fem créixer la pressió fins assolir el punt de fusió de manera reversible i adiabàtica a llarg d'un camí en el que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = 428 \text{ at./K} = \text{cte}$. Com és habitual, suposeu que el pendent de la corba de fusió és pràcticament constant. Representeu el procés en un diagrama P - T i calculeu la temperatura i pressió del punt de fusió.

Dades.- $\Delta h_f = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$ (a 0°C), $v_l - v_s = -9.05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Kg}$ (a 0°C).

Solució. $T = 270.71 \text{ K}$, $P = 305.8 \text{ atms}$

6.3. La transició $\text{Sn}(s, \text{gris}) \rightleftharpoons \text{Sn}(s, \text{blanc})$ està en equilibri a 18°C i 1 at. de pressió. Si $\Delta S = 8.8 \text{ J/mol K}$ per a la transició a 18°C i si les densitats són 5.75 g/cm^3 per a l'estany gris i 7.28 g/cm^3 per al blanc, calculeu la temperatura de transició a una pressió de 100 atmosferes.

Nota: Suposeu que la corba d'equilibri entre la fase $\text{Sn}(s, \text{gris})$ i $\text{Sn}(s, \text{blanc})$ és una recta.

Solució: 286 K .

6.4. La variació de la pressió atmosfèrica P_{at} amb l'alçada h ve donada per l'anomenada fórmula d'anivellació baromètrica:

$$\log P_{at} = 5.26 \log(1 - 0.0226 h)$$

on P_{at} s'expressa en atmosferes i h en quilòmetres.

Calculeu la temperatura d'ebullició de l'aigua al cim del Mont-Blanc (4807 m) suposant que la pressió de vapor de l'aigua ve donada per la fórmula de Rankine:

$$\log p_v = A - \frac{B}{T} \quad (p_v \text{ en mmHg, } T \text{ en K})$$

Dades.- les següents pressions de vapor per a l'aigua a les temperatures indicades són:

$$\begin{aligned} p_v &= 760 \text{ mmHg} \quad \text{a } T = 373 \text{ K} \\ p_v &= 100 \text{ mmHg} \quad \text{a } T = 324.9 \text{ K} \end{aligned}$$

Solució. 354.4 K .

6.5. A pressió atmosfèrica el gel fon a 273.15 K . En aquestes condicions: $\Delta h_f = 6009 \text{ J/mol}$, la densitat del gel és 0.92 g/ml i la densitat de l'aigua 1 g/ml . Un monopati de gel té una ganiveta el tall del qual (suposat rectangular) té una amplada de 0.25 cm i una longitud de 20 cm . Si sobre el patí va un home de 80 kg , quin és el punt de fusió del gel immediatament davall la ganiveta.

Nota. la massa del patí és 20 Kg i cal suposar que la "corba" de fusió és una recta.

Solució. 273.0 K

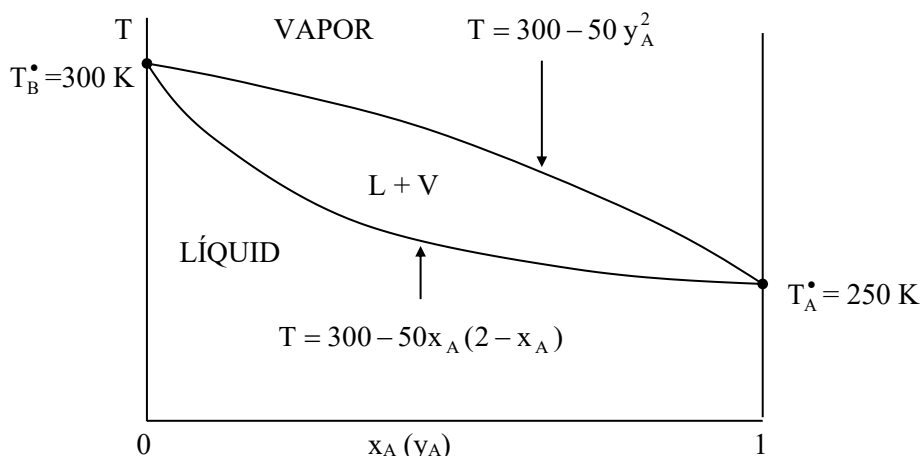
6.6. En un dipòsit on s'ha fet el buit s'introdueixen 120 grams d'una dissolució de benzè i toluè, la composició del qual és del 50% molar en benzè. S'eleva la temperatura fins a 96°C i s'observa que la pressió és 1 atmosfera.

a) Calculeu la composició de les dues fases en les que se separa la dissolució, b) la massa de la fase líquida, c) el volum de la fase gasosa. Les pressions de vapor a 96°C són 1.57 at. (benzè) i 0.646 at. (toluè).

Nota. La dissolució i la fase gasosa se suposen ideals.

Solució. a) $x_B = 0.383$; $y_B = 0.601$; b) 56.8 grs ; 22.9 L .

6.7. En el sistema de la figura



se suposa que s'escalfa una dissolució líquida amb fracció molar $x_A = 0.3$ en un recipient tancat, mantenint la pressió (del diagrama) constant. (a) Calculeu la composició del primer vapor format. (b) Calculeu la composició de l'última gota de líquid que s'evapora. (c) Calculeu la composició de cadascuna de les fases presents quan s'ha vaporitzat la meitat dels mols de líquid inicials

Solució. a) $y_A = 0.71$; b) $x_A = 0.046$; c) $x_A = 0.1218$, $y_A = 0.4782$.

6.8. El benzè i el toluè formen dissolucions pràcticament ideals. Les seves pressions de vapor a 293 K són $p_B^* = 74.7 \text{ mmHg}$ y $p_T^* = 22.3 \text{ mmHg}$.

a) Trobeu la composició del vapor que es troba en equilibri amb el líquid de composició $x_B = 0.72$.

b) Les composicions de cada fase si la pressió del sistema és 50 mmHg.

c) En el supòsit de l'apartat b), quina ha de ser la composició global X_B si el nombre de mols totals de la fase líquida és el doble que el de la fase vapor?

Solució. a) $y_B = 0.896$. b) $x_B = 0.5286$, $y_B = 0.7898$. c) $X_B = 0.616$.

6.9. A partir de les dades següents:

	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{J/mol})$	$\Delta_f H_{298}^0 (\text{J/mol})$	$C_p^0 (\text{J/molK})$
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-237129	-285830	75,29
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-228572	-241818	33,577

Calculeu, a) la pressió de vapor de l'aigua líquida a 298K, b) el punt d'ebullició de l'aigua a 1 atm.

Nota. Se suposa comportament ideal per a la fase vapor.

Solució. a) 0.0316 at., b) 373 K.

Nota sobre la notació: per simplificar la notació, de vegades escrivim x_i per a referir-nos a x_i^l i y_i per a referir-nos a x_i^v .

6.10. El benzè (PM=78.11) presenta a 25°C una pressió de vapor $p_v = 95.1 \text{ mmHg}$. La seua constant de Henry en aigua és $k_H = 303.58 \text{ at}$. El benzè és altament insoluble amb aigua. Comprova que la seua solubilitat en aigua a 25°C és $s = 1.8 \text{ gr/L}$.

Nota: considera que la dissolució saturada de benzè en aigua és tan diluïda que és perfectament aplicable la llei de Raoult al dissolvent i la de Henry al solut.

6.11. La corba d'equilibri sòlid-líquid entre una dissolució i el solut sòlid pur, en la zona de concentració diluïda del solut ve donada per la fórmula empírica $T = \frac{2.55 \cdot 10^5}{1.5 \cdot 10^3 - 337.79 \ln[1 - x_s]}$. Tenim 3 mols d'una dissolució diluïda, $x_s = 0.1$, a la temperatura de 180K. Refredem la dissolució fins assolir 155K on trobem equilibri sòlid-líquid. Calculeu la concentració de la dissolució i els mols de dissolvent pur cristal·litzat.

Solució: $x_s = 0.35$, $n_s = 2.143$ mols.