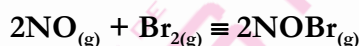


FUNDAMENTOS DE QUÍMICA FÍSICA LICENCIATURA EN QUÍMICA

- Define las Propiedades Coligativas. Enuméralas y escribe sus ecuaciones.
- Se prepara una muestra de 50ml de una solución acuosa que contiene 1.08g de una proteína de plasma sanguíneo. La disolución tiene una presión osmótica de 5.85mmHg a 298K. ¿Cuál será la masa molar de la proteína?
- ¿Cuál será la fuerza iónica de
 - KCl 0,010 M; b) BaSO₄ 0,010 M; c) NaSO₄ 0,010 M, y d) una disolución que contiene los tres electrolitos mencionados y además Ácido salicílico en una concentración 0,010 M?
 - Calcúlese el coeficiente de actividad iónica media del sulfato de atropina 0,005 M en una disolución acuosa que contiene NaCl 0,01 M a 25 Â°C.
- Determinar órdenes parciales, globales y constante de equilibrio según los datos experimentales para la reacción:



Experimento	[NO] ₀ , M	[Br ₂] ₀ , M	$r_0 = k[\text{NO}]_0^2[\text{Br}_2]_0$
1	0.1	0.1	12
2	0.1	0.2	24
3	0.1	0.3	36
4	0.2	0.1	48
5	0.3	0.1	108

Así mismo representa la gráfica de una reacción de orden uno.

- Demuestra que si solo existe trabajo pV , se cumple que $\Delta U = qv$ y $\Delta H = qp$.
- Las entalpías de combustión del eteno y del etano son, respectivamente, -1 410 kJ/mol y -1 560 kJ/mol.
Determina:
 - ΔH° para el etano y para el eteno.
 - Razona si el proceso de hidrogenación del eteno es endotérmico o exotérmico.
 - Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.

1. Define las Propiedades Coligativas. Enuméralas y escribe sus ecuaciones.

Las propiedades coligativas son propiedades de las disoluciones, que dependen del número de partículas, y no de la naturaleza de estas. Es decir son propiedades comunes a todas las disoluciones que varían en función de la concentración de soluto, pero que aparecen independientemente de cual sea el soluto que aparece en la disolución.

*LEY DE RAOULT

La disminución relativa de la presión de vapor de un líquido volátil, al disolver en él un soluto no salino es igual a la fracción molar de ese soluto. Equivale a decir que la presión de vapor parcial de un líquido volátil (p) en una solución, es igual a su fracción molar (C) multiplicada por la presión de vapor de ese líquido puro (p_0).

$$p = C p_0$$

Las soluciones que cumplen esta ley se denominan soluciones ideales.

Generalmente son soluciones diluidas.

*DISMINUCION DEL PUNTO DE CONGELACION

La disminución del punto de congelación de una solución ($D T_c$), con respecto al punto de congelación del solvente puro, al disolver en él un soluto no salino, está dada por:

$$D T_c = m K_c$$

Donde:

m es la molaridad y $D T_c$ es la constante crioscópica del solvente. También se le denomina constante molar del punto de congelación.

*AUMENTO DEL PUNTO DE EBULLICION

El aumento del punto de ebullición de una solución ($D T_e$), con respecto al punto de ebullición del solvente puro, al disolver en él un soluto no salino y no volátil, está dado por:

$$D T_e = m K_e$$

Donde:

m es la molaridad y $D T_e$ es la constante ebulloscópica del solvente. También se le denomina constante molar del punto de ebullición.

*PRESION OSMOTICA

Si una solución y su solvente puro están separados por una membrana semipermeable que deja pasar solamente a las moléculas de solvente, el resultado neto es el paso de solvente a la solución. Este fenómeno se denomina ósmosis.

La presión osmótica, es la presión que se debe aplicar a la solución para que no ocurra la ósmosis. Es decir, el resultado neto no indique paso del solvente a través de la membrana semipermeable.

Van't Hoff determinó que para soluciones diluidas, la presión osmótica (p), satisface la siguiente relación:

El sistema alcanza el equilibrio cuando el exceso de presión del lado de la solución concentrada, presión osmótica, alcanza el valor $p V = n R T$

Donde:

V es el volumen de la solución [l]

n es el número de moles de soluto

R es la constante universal de los gases ideales (= 0,082 [atm⁻¹/mol^{-°K}])

T temperatura absoluta [°K]

Expresión válida para soluciones diluidas ideales, donde c es la molaridad del soluto. La presión osmótica es la presión necesaria para evitar el pasaje de solvente. Esta presión, como ilustra la figura, la ejerce la solución contra el solvente puro.

2. Se prepara una muestra de 50ml de una solución acuosa que contiene 1.08g de una proteína de plasma sanguíneo. La disolución tiene una presión osmótica de 5.85mmHg a 298K.¿Cual será la masa molar de la proteína?

$$\Pi = 5.85 \text{ mmHg} \times (1 / 760) = 7.70 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\Pi = ((m / Mr)RT) / V \quad \text{de donde } Mr = (m RT) / \Pi V$$

Luego:

$$Mr = (1.08 \times 0.082 \times 298) / (7.70 \times 10^{-3})$$

$$Mr = 6.86 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

3.1.¿Cuál será; la fuerza iónica de

a) KCl 0,010 M; b) BaSO₄ 0,010 M; c) Na₂SO₄ 0,010 M, y d) una disolución que contiene los tres electrolitos mencionados y además Ácido salicílico en una concentración 0,010 M?

a) KCl; $\mu = \frac{1}{2} [(0.01 \times 1^2) + (0.01 \times 1^2)] = 0.010$

b) BaSO₄; $\mu = \frac{1}{2} [(0.01 \times 2^2) + (0.01 \times 2^2)] = 0.040$

c) Na₂SO₄; $\mu = \frac{1}{2} [(0.02 \times 2^2) + (0.01 \times 2^2)] = 0.030$

3.2 Calcúlese el coeficiente de actividad iónica media del sulfato de atropina 0,005 M en una disolución acuosa que contiene NaCl 0,01 M a 25 Â°C.

La forma de la ecuación de Debye-Huckel para un electrolito binario que consta de iones cuyas valencias son z₊ y z₋, y se encuentran presentes en una disolución diluida ($\mu < 0,02$), es:

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

Los símbolos z_+ y z_- representan las valencias o cargas, prescindiendo de los signos algebraicos, de los iones del electrolito cuyo coeficiente de actividad iónica media se desea conocer. En la ecuación [γ_x es el coeficiente racional de actividad (es decir, γ_{\pm} en la escala de fracción molar), pero en las disoluciones diluidas, en las que es aplicable la ecuación de Debye-Huckel, puede suponerse, sin error importante, que γ_x es igual también a los coeficientes prácticos γ_m y γ_c de las escalas molal y molar, respectivamente.

Puesto que el medicamento es un electrolito mono-divalente, $z_1 z_2 = 1 \times 2 = 2$. Para el agua a 25°C , A es 0,51

Para el sulfato de atropina:

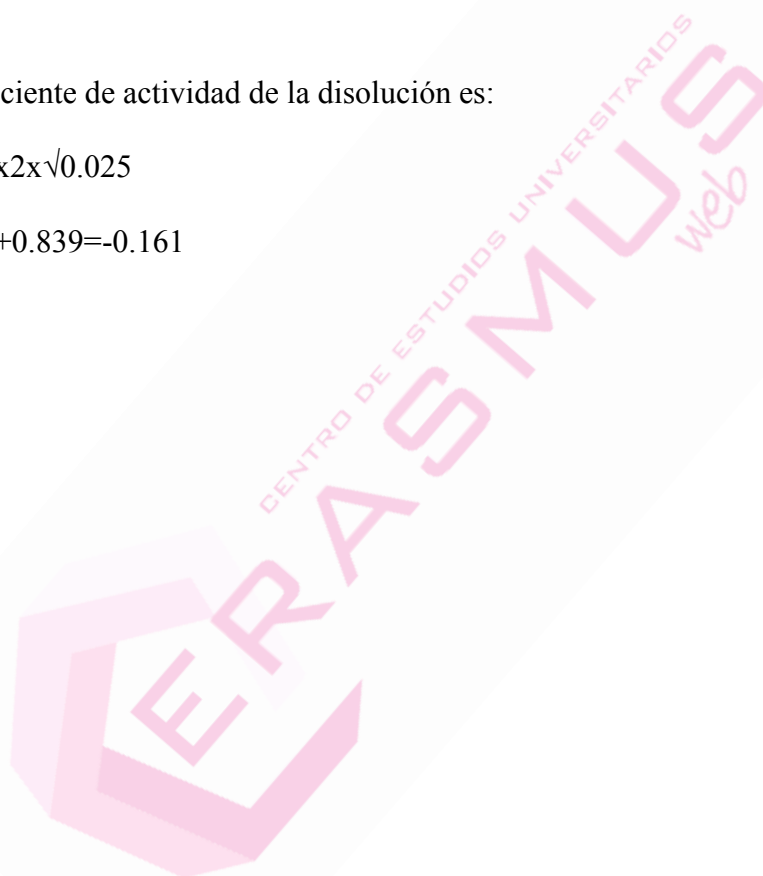
$$\mu = \frac{1}{2} [(0.005 \times 2 \times 1^2) + (0.005 \times 2^2) + (0.01 \times 1^2)(0.01 \times 1^2)] = 0.025$$

Luego el coeficiente de actividad de la disolución es:

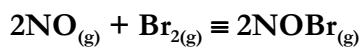
$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -0.51 \times 2 \times \sqrt{0.025}$$

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -1.00 + 0.839 = -0.161$$

$$\gamma_{\pm} = 0.69$$



4. Determinar órdenes parciales, globales y constante de equilibrio según los datos experimentales para la reacción:



Experimento	$[\text{NO}]_0, \text{M}$	$[\text{Br}_2]_0, \text{M}$	$r_0 = k[\text{NO}]_0^a [\text{Br}_2]_0^b$
1	0.1	0.1	12
2	0.1	0.2	24
3	0.1	0.3	36
4	0.2	0.1	48
5	0.3	0.1	108

Así mismo representa la gráfica de una reacción de orden uno.

Tomando de la tabla datos dos a dos donde las concentraciones de uno de los reactivos sea constante y aplicando la Ley de Velocidad, al dividir la expresión de uno de los experimentos entre el otro se obtienen los órdenes parciales.

Para obtener b:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{24}{12} = \frac{k[\text{NO}]_0^a [\text{Br}_2]_0^b}{k[\text{NO}]_0^a [\text{Br}_2]_0^b} = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^b = (2)^b \therefore b = 1$$

Para obtener a:

$$\frac{(r_0)_4}{(r_0)_1} = \frac{48}{12} = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^a = 2^a \therefore a = 2$$

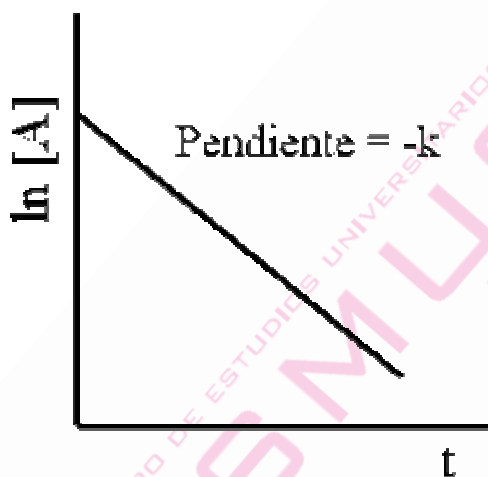
Entonces la ley de velocidad es:

$$r = k[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \quad \text{orden total} = 3$$

La constante se obtiene usando uno de los experimentos, o bien usando todos y obteniendo la media.

$$k = \frac{r}{[NO]^2 [Br_2]} = \frac{12}{(0.1)^2 (0.1)} = 1.2 \times 10^4 \frac{L^2}{(moles)^2 (tiempo)}$$

La grafica general de Orden 1 es:



5. Demuestra que si solo existe trabajo pV , se cumple que $\Delta U = qv$ y $\Delta H = qp$.

Sabemos que $\Delta U = q + W$.

Si solo hay trabajo pV , entonces $\Delta U = q - p \cdot \Delta V$

Por tanto, a volumen constante, $\Delta V = 0$, $\Delta U = qv$

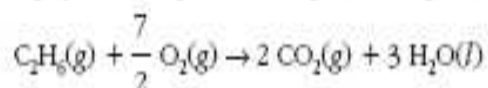
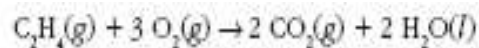
Por otra parte, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$.

A presión constante, $\Delta p = 0$, $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = qp - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V$;
 $\Delta H = qp$

6. Las entalpías de combustión del eteno y del etano son, respectivamente, $-1\,410\text{ kJ/mol}$ y $-1\,560\text{ kJ/mol}$.

Determina:

- ΔH_f° para el etano y para el eteno.
- Razona si el proceso de hidrogenación del eteno es endotérmico o exotérmico.
- Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.



$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta H_f^\circ(\text{eteno}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{eteno}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - (-1410) = +51,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{etano}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{etano}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - (-1560) = -84,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. Como $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$, el proceso es exotérmico, ya que $\Delta H_r^\circ = 0$

$$\text{c) Etano} = \frac{-1410\text{ kJ}}{1\text{ mol}} \times \frac{1\text{ mol}}{28\text{ g}} \times 50\text{ g} = -2518\text{ kJ de calor}$$

$$\text{Etano} = \frac{-1560\text{ kJ}}{1\text{ mol}} \times \frac{1\text{ mol}}{30\text{ g}} \times 50\text{ g} = -2600\text{ kJ de calor}$$

Fuente: enunciados correspondientes a exámenes de diferentes años de la Universidad de Valencia.