

# Principios de fisicoquímica

SEXTA EDICIÓN

IRA N. LEVINE

Mc  
Graw  
Hill  
Education

**Subido por:**



# **Interfase IQ**

**Libros de Ingeniería Química y más**



<https://www.facebook.com/pages/Interfase-IQ/146073555478947?ref=bookmarks>

**Si te gusta este libro y tienes la posibilidad,  
cómpralo para apoyar al autor.**

# PRINCIPIOS DE FISICOQUÍMICA

---

## AGRADECIMIENTOS A LA EDICIÓN EN ESPAÑOL

La edición en español se ha mejorado gracias a la revisión y comentarios de los siguientes profesores:

### MÉXICO

Julia Aguilar Pliego	<i>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco</i>
Felipe Aparicio Platas	<i>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa</i>
Jesús Alberto Báez Higuera	<i>Instituto Tecnológico Superior de Guasave</i>
Ricardo Baltazar Ayala	<i>Universidad Nacional Autónoma de México, FES Cuautitlán</i>
María del Carmen Carreño de León	<i>Instituto Tecnológico de Toluca</i>
Ignacio Contreras Andrade	<i>Universidad Autónoma de Sinaloa</i>
Georgina Contreras Santos	<i>Tecnológico de Estudios Superiores de Chimalhuacán</i>
Manuel F. Flores Arce	<i>Instituto Tecnológico de Tijuana</i>
Guadalupe Franco Rodríguez	<i>Universidad Nacional Autónoma de México, FES Cuautitlán</i>
Miguel José Flores Galaz	<i>Universidad Nacional Autónoma de México, FES Zaragoza</i>
Jorge Luis Flores Moreno	<i>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco</i>
Laura Galicia Luis	<i>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa</i>
Alejandro García García	<i>Universidad Autónoma de Nuevo León</i>
Beatriz García Gaitán	<i>Instituto Tecnológico de Toluca</i>
María del Carmen González Cortés	<i>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco</i>
Minerva Juárez Juárez	<i>Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, IPN</i>
José Arturo León Velázquez	<i>Universidad Autónoma de Sinaloa</i>
Alejandro López Ortiz	<i>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua</i>
Juan Carlos Mares Gutiérrez	<i>Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, IPN</i>
Miguel Ángel Miranda Navarrete	<i>Universidad Nacional Autónoma de México</i>
José Alejandro Monrroy Gómez	<i>Instituto Tecnológico de Pachuca</i>
Cuitláhuac Peiro López	<i>Universidad Autónoma de Sinaloa</i>
Jesús Ramón Rodríguez Apodaca	<i>Instituto Tecnológico de los Mochis</i>
Luz María de la Rosa Romo	<i>Instituto Tecnológico de Tijuana</i>
Víctor Manuel Rosas García	<i>Universidad Autónoma de Nuevo León</i>
Jazmín del Rocío Soltero Sánchez	<i>Universidad de Guadalajara</i>
León Pablo Torres Mancera	<i>Instituto Mexicano del Petróleo</i>
Luis Miguel Trejo	<i>Universidad Nacional Autónoma de México</i>
Sergio Guadalupe Treviño Tamez	<i>Instituto Tecnológico de Tepic</i>
José Antonio Vaca García	<i>Universidad de Guadalajara</i>
Salvador Valera Lamas	<i>Universidad Autónoma de Baja California</i>

### ESPAÑA

Cristina Abradelo de Usera	<i>Universidad CEU San Pablo, Madrid</i>
Manuel Díaz García	<i>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid</i>
María del Pilar López Cornejo	<i>Universidad de Sevilla</i>
Germán López Pérez	<i>Universidad de Sevilla</i>
Eva Sánchez Cobos	<i>Universidad de Granada</i>

### COLOMBIA

Rigoberto Gómez Cruz	<i>Universidad de los Andes, Bogotá</i>
José Leopoldo Rojas Araque	<i>Universidad Nacional de Colombia, Bogotá</i>

### PERÚ

Juan Carlos Díaz Visitación	<i>Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo</i>
-----------------------------	--

### VENEZUELA

Jorge León Mostany Albiac	<i>Universidad Simón Bolívar, Caracas</i>
---------------------------	---

# PRINCIPIOS DE FISICOQUÍMICA

---

Sexta edición

**Ira N. Levine**

*Chemistry Department  
Brooklyn College  
City University of New York  
Brooklyn, New York*

**REVISIÓN TÉCNICA:**

**Carlos Amador Bedolla**

*Universidad Nacional Autónoma de México*

**René Huerta Cevallos**

*Universidad Iberoamericana, Ciudad de México*



MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • MADRID • NUEVA YORK  
SAN JUAN • SANTIAGO • SAO PAULO • AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL  
NUEVA DELHI • SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TORONTO

**Director General México:** Miguel Ángel Toledo Castellanos

**Editor sponsor:** Pablo E. Roig Vázquez

**Coordinadora editorial:** Marcela I. Rocha Martínez

**Editores de desarrollo:** María Teresa Zapata y Edmundo Carlos Zúñiga Gutiérrez

**Supervisor de producción:** Zeferino García García

**Traductor:** Gabriel Nagore Cázares

## PRINCIPIOS DE FISICOQUÍMICA

Sexta edición

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,  
por cualquier medio, sin la autorización escrita del editor.



DERECHOS RESERVADOS © 2014, 2004, 1997, 1991, respecto a la sexta edición en español por:  
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES S.A. DE C.V.

Edificio Punta Santa Fe

Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A,

Piso 17, Colonia Desarrollo Santa Fe

Delegación Álvaro Obregón

C.P. 01376, México, D.F.

Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

**ISBN: 978-607-15-0988-8**

Adaptado de la sexta edición de: *Physical Chemistry*, de Ira N. Levine. Copyright © 2009, 2002, 1995,  
1988, 1983 and 1978 by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved. 978-0-07-253862-7

1234567890

2356789014

Impreso en México

*Printed in Mexico*

*A la memoria de mi madre y mi padre*



# Contenido

---

<b>Prefacio</b>	.....	<b>xii</b>
<b>Capítulo 1</b>	<b>Termodinámica</b> .....	<b>1</b>
1.1	Fisicoquímica.....	1
1.2	Termodinámica .....	3
1.3	Temperatura .....	5
1.4	El mol.....	8
1.5	Gases ideales.....	9
1.6	Cálculo diferencial.....	15
1.7	Ecuaciones de estado .....	20
1.8	Cálculo integral.....	23
1.9	Sugerencias de estudio.....	27
1.10	Resumen .....	29
<b>Capítulo 2</b>	<b>La primera ley de la termodinámica</b> .....	<b>35</b>
2.1	Mecánica clásica.....	35
2.2	Trabajo $P$ - $V$ .....	39
2.3	Calor .....	43
2.4	La primera ley de la termodinámica .....	44
2.5	Entalpía .....	48
2.6	Capacidades caloríficas.....	50
2.7	Los experimentos de Joule y de Joule-Thomson .....	51
2.8	Gases perfectos y la primera ley .....	53
2.9	Cálculo de cantidades de la primera ley .....	57
2.10	Funciones de estado e integrales de línea .....	61
2.11	La naturaleza molecular de la energía interna .....	62
2.12	Resolución de problemas .....	65
2.13	Resumen .....	67
<b>Capítulo 3</b>	<b>La segunda ley de la termodinámica</b> .....	<b>73</b>
3.1	La segunda ley de la termodinámica.....	73
3.2	Máquinas térmicas .....	74
3.3	Entropía.....	79
3.4	Cálculo de los cambios de entropía .....	81
3.5	Entropía, reversibilidad e irreversibilidad.....	86
3.6	La escala de temperaturas termodinámicas .....	89
3.7	¿Qué es la entropía?.....	90
3.8	Entropía, tiempo y cosmología.....	95
3.9	Resumen .....	96
<b>Capítulo 4</b>	<b>Equilibrio material</b> .....	<b>101</b>
4.1	Equilibrio material .....	101
4.2	Entropía y equilibrio .....	101
4.3	Las energías de Gibbs y Helmholtz .....	103

4.4	Relaciones termodinámicas para un sistema en equilibrio ....	106
4.5	Cálculo de cambios en las funciones de estado .....	113
4.6	Potenciales químicos y equilibrio material.....	115
4.7	Equilibrio de fase .....	119
4.8	Equilibrio químico .....	121
4.9	Entropía y vida.....	124
4.10	Resumen .....	124
<b>Capítulo 5</b>	<b>Funciones termodinámicas normales de reacción .....</b>	<b>129</b>
5.1	Estados normales de sustancias puras.....	129
5.2	Entalpía normal de reacción .....	129
5.3	Entalpía normal de formación .....	131
5.4	Determinación de entalpías normales de formación y de reacción .....	132
5.5	Dependencia de las temperaturas de los calores de reacción .....	138
5.6	Obtener un ajuste polinómico con una hoja de cálculo .....	141
5.7	Entropías convencionales y la tercera ley .....	143
5.8	Energía de Gibbs normal de reacción .....	148
5.9	Tablas termodinámicas .....	149
5.10	Cálculo de propiedades termodinámicas .....	151
5.11	La inalcanzabilidad del cero absoluto.....	154
5.12	Resumen .....	155
<b>Capítulo 6</b>	<b>Equilibrio químico en mezclas de gases ideales .....</b>	<b>161</b>
6.1	Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales.....	162
6.2	Equilibrio químico de gases ideales .....	163
6.3	Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura .....	168
6.4	Cálculos de equilibrio de gas ideal .....	172
6.5	Equilibrios simultáneos .....	177
6.6	Desplazamientos en los equilibrios químicos en gases ideales.....	180
6.7	Resumen .....	183
<b>Capítulo 7</b>	<b>Equilibrios de fase de un componente y superficies .....</b>	<b>189</b>
7.1	La regla de las fases .....	189
7.2	Equilibrio de fases para un componente .....	193
7.3	La ecuación de Clapeyron.....	197
7.4	Transiciones de fase sólido-sólido .....	204
7.5	Transiciones de fase de orden superior.....	207
7.6	Superficies y nanopartículas .....	209
7.7	La región de interfase .....	210
7.8	Interfases curvas .....	213
7.9	Coloides .....	215
7.10	Resumen .....	218
<b>Capítulo 8</b>	<b>Gases reales .....</b>	<b>225</b>
8.1	Factores de compresibilidad .....	225
8.2	Ecuaciones de estado de gases reales .....	226
8.3	Condensación.....	228
8.4	Datos críticos y ecuaciones de estado.....	230
8.5	Cálculo del equilibrio líquido-vapor.....	232

8.6	Estado crítico .....	235
8.7	La ley de estados correspondientes.....	235
8.8	Diferencias entre las propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal .....	237
8.9	Series de Taylor.....	237
8.10	Resumen .....	239
<b>Capítulo 9</b>	<b>Disoluciones .....</b>	<b>243</b>
9.1	Composición de una disolución.....	243
9.2	Cantidades molares parciales.....	244
9.3	Cantidades de mezcla .....	250
9.4	Determinación de cantidades molares parciales .....	252
9.5	Disoluciones ideales .....	255
9.6	Propiedades termodinámicas de las disoluciones ideales.....	257
9.7	Disoluciones diluidas ideales.....	261
9.8	Propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales.....	262
9.9	Resumen .....	266
<b>Capítulo 10</b>	<b>Soluciones no ideales.....</b>	<b>273</b>
10.1	Actividades y coeficientes de actividad .....	273
10.2	Funciones de exceso .....	276
10.3	Determinación de actividades y coeficientes de actividad.....	277
10.4	Coeficientes de actividad en las escalas de molalidad y concentración molar.....	283
10.5	Soluciones de electrolitos .....	284
10.6	Determinación de coeficientes de actividad electrolíticos.....	288
10.7	La teoría de Debye-Hückel de soluciones de electrolitos.....	289
10.8	Asociación iónica.....	293
10.9	Propiedades termodinámicas de estado estándar de los componentes de una solución.....	295
10.10	Mezclas de gases no ideales .....	298
10.11	Resumen .....	301
<b>Capítulo 11</b>	<b>Equilibrio químico en sistemas no ideales .....</b>	<b>307</b>
11.1	La constante de equilibrio.....	307
11.2	Equilibrio químico en soluciones de no electrolitos.....	308
11.3	Equilibrio químico en soluciones de electrolitos.....	309
11.4	Equilibrios químicos que implican sólidos puros o líquidos puros.....	314
11.5	Equilibrio químico en mezclas de gases no ideales.....	316
11.6	Programas computacionales para cálculos de equilibrio .....	317
11.7	Dependencias de la constante de equilibrio de la temperatura y presión.....	318
11.8	Resumen de estados estándar.....	319
11.9	Cambio de la energía de Gibbs de una reacción.....	319
11.10	Reacciones acopladas .....	321
11.11	Resumen .....	323
<b>Capítulo 12</b>	<b>Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes .....</b>	<b>327</b>
12.1	Propiedades coligativas.....	327
12.2	Disminución de la presión de vapor .....	327

12.3	Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición.....	328
12.4	Presión osmótica.....	332
12.5	Diagramas de fases de sistemas de dos componentes.....	336
12.6	Equilibrio líquido-vapor en sistemas de dos componentes.....	337
12.7	Equilibrio líquido-líquido en sistemas de dos componentes....	344
12.8	Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes .....	347
12.9	Estructura de los diagramas de fases .....	354
12.10	Solubilidad.....	354
12.11	Cálculo de diagramas de fase con computadora.....	356
12.12	Sistemas de tres componentes .....	357
12.13	Resumen .....	359
<b>Capítulo 13</b>	<b>Sistemas electroquímicos .....</b>	<b>367</b>
13.1	Electrostática.....	367
13.2	Sistemas electroquímicos.....	370
13.3	Termodinámica de sistemas electroquímicos .....	372
13.4	Celdas galvánicas.....	375
13.5	Tipos de electrodos reversibles .....	380
13.6	Termodinámica de celdas galvánicas.....	382
13.7	Potenciales de electrodo estándar .....	387
13.8	Potenciales de unión líquida .....	391
13.9	Aplicaciones de mediciones de FEM .....	392
13.10	Baterías .....	396
13.11	Electrodos de membrana selectivos de iones.....	397
13.12	Equilibrio de membrana .....	398
13.13	La doble capa eléctrica .....	399
13.14	Momentos dipolares y polarización.....	400
13.15	Bioelectroquímica.....	403
13.16	Resumen .....	405
<b>Capítulo 14</b>	<b>Teoría cinética de los gases .....</b>	<b>411</b>
14.1	Teoría cinética molecular de los gases.....	411
14.2	Presión de un gas ideal .....	412
14.3	Temperatura .....	415
14.4	Distribución de velocidades moleculares en un gas ideal.....	416
14.5	Aplicaciones de la distribución de Maxwell.....	424
14.6	Colisiones contra una pared y efusión.....	426
14.7	Colisiones moleculares y trayectoria libre media.....	428
14.8	La fórmula barométrica .....	432
14.9	Ley de distribución de Boltzmann .....	433
14.10	Capacidades caloríficas de gases ideales poliatómicos .....	434
14.11	Resumen .....	435
<b>Capítulo 15</b>	<b>Procesos de transporte .....</b>	<b>439</b>
15.1	Cinética .....	439
15.2	Conductividad térmica.....	440
15.3	Viscosidad.....	444
15.4	Difusión y sedimentación .....	451
15.5	Conductividad eléctrica .....	457
15.6	Conductividad eléctrica de soluciones de electrolito.....	459
15.7	Resumen .....	472

<b>Capítulo 16</b>	<b>Cinética de reacciones .....</b>	<b>479</b>
16.1	Cinética de reacciones .....	479
16.2	Medición de las velocidades de reacción.....	483
16.3	Integración de leyes de velocidad .....	484
16.4	Determinación de la ley de velocidad.....	490
16.5	Leyes de velocidad y constantes de equilibrio para reacciones elementales.....	494
16.6	Mecanismos de reacción.....	495
16.7	Integración por computadora de ecuaciones de velocidad ....	502
16.8	Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad .....	504
16.9	Relación entre constantes de velocidad y constantes de equilibrio para reacciones complejas .....	509
16.10	La ley de velocidad en sistemas no ideales.....	510
16.11	Reacciones unimoleculares.....	510
16.12	Reacciones trimoleculares .....	512
16.13	Reacciones en cadena y polimerizaciones de radicales libres .....	513
16.14	Reacciones rápidas.....	518
16.15	Reacciones en soluciones líquidas.....	522
16.16	Catálisis.....	526
16.17	Catálisis enzimática .....	529
16.18	Adsorción de gases en sólidos .....	531
16.19	Catálisis heterogénea .....	536
16.20	Resumen .....	540
<b>Bibliografía</b>	<b>.....</b>	<b>551</b>
<b>Apéndice</b>	<b>.....</b>	<b>555</b>
<b>Respuestas a problemas seleccionados</b>	<b>.....</b>	<b>557</b>
<b>Índice analítico</b>	<b>.....</b>	<b>561</b>

# Prefacio

Este libro de texto es para un curso universitario estándar en fisicoquímica.

Al escribirlo tuve presentes las metas de claridad, exactitud y profundidad. Para facilitar el seguimiento de la presentación, el libro proporciona definiciones y explicaciones cuidadosas de conceptos, detalles completos de la mayoría de las deducciones y repases de temas relevantes en matemáticas y física. Evité el tratamiento superficial, que llevaría a los estudiantes a un escaso entendimiento real de la fisicoquímica. En vez de eso, me orienté a un tratamiento tan exacto como fundamental, actualizado y fácil de presentar en el nivel universitario.

## AYUDAS DE APRENDIZAJE

La fisicoquímica es un curso desafiante para muchos estudiantes. Para apoyarlos, este libro tiene muchas ayudas de aprendizaje:

- Cada capítulo tiene un resumen de los puntos principales. Los resúmenes listan los tipos específicos de cálculos que se espera que los estudiantes aprendan a realizar.

### 3.9 RESUMEN

Supusimos la validez del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica, el cual afirma la imposibilidad de una conversión completa de calor en trabajo en un proceso cíclico. A partir de la segunda ley se demostró que  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado, la cual se denominó entropía  $S$ . El cambio de entropía en un proceso del estado 1 al 2 es  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ , donde la integral debe evaluarse con una trayectoria reversible de 1 a 2. En la sección 3.4 se analizaron métodos para calcular  $\Delta S$ .

Con la segunda ley se demostró que la entropía de un sistema aislado debe aumentar en un proceso irreversible. Se concluye que el equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando se maximiza la entropía del sistema. Como un sistema aislado cambia de manera espontánea a estados más probables, el incremento de la entropía corresponde al aumento de la probabilidad  $p$ . Se encontró que  $S = k \ln p + a$ , donde la constante de Boltzmann  $k$  es  $k = R/N_A$  y  $a$  es una constante.

Entre los tipos importantes de cálculos en este capítulo se encuentran:

- Cálculo de  $\Delta S$  en un proceso reversible con  $dS = dq_{\text{rev}}/T$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en un proceso irreversible al determinar una trayectoria reversible entre los estados inicial y final (sección 3.4, párrafos 5, 7 y 9).
- Cálculo de  $\Delta S$  en un cambio de fase reversible con  $\Delta S = \Delta H/T$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en calentamiento a presión constante con  $dS = dq_{\text{rev}}/T = (C_p/T) dT$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en un cambio de estado de un gas perfecto con la ecuación (3.30).
- Cálculo de  $\Delta S$  en una mezcla de gases perfectos a  $T$  y  $P$  constantes con la ecuación (3.33).

- Las ecuaciones que los estudiantes deben memorizar se marcan con un asterisco. Éstas son las ecuaciones fundamentales, así se advierte a los estudiantes acerca de no memorizar ecuaciones sin asterisco.

Como la integral de  $dq_{\text{rev}}/T$  alrededor de cualquier ciclo de reversible es cero, se concluye (sección 2.10) que el valor de la integral de línea  $\int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$  es independiente de la trayectoria entre los estados 1 y 2, y depende sólo de los estados inicial y final. En consecuencia,  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado. Esta función de estado recibe el nombre de **entropía**  $S$ :

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sist. cerrado, proc. rev.} \quad (3.20)^*$$

El cambio de entropía al ir del estado 1 al 2 es igual a la integral de (3.20):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sist. cerrado, proc. rev.} \quad (3.21)^*$$

- Se incluye un número sustancial de ejemplos resueltos. A la mayoría les sigue un ejercicio en el que se incluye la respuesta, de modo que los estudiantes pongan a prueba su comprensión.

### EJEMPLO 2.6 Cálculo de $\Delta H$

$C_{p,m}$  de una cierta sustancia en el intervalo de temperatura de 250 a 500 K a una presión de 1 bar está dado por  $C_{p,m} = b + kT$ , donde  $b$  y  $k$  son ciertas constantes conocidas. Si  $n$  moles de esta sustancia se calientan de  $T_1$  a  $T_2$  a 1 bar (donde  $T_1$  y  $T_2$  están en el intervalo de 250 a 500 K), encuentre la expresión para  $\Delta H$ .

Como  $P$  es constante para el calentamiento, se usa (2.79) para obtener

$$\Delta H = q_p = \int_1^2 n C_{p,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (b + kT) dT = n \left( bT + \frac{1}{2}kT^2 \right) \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n \left[ b(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}k(T_2^2 - T_1^2) \right]$$

#### Ejercicio

Determine la expresión de  $\Delta H$  cuando  $n$  moles de una sustancia con  $C_{p,m} = r + sT^{1/2}$ , donde  $r$  y  $s$  son constantes, se calienta a una presión constante de  $T_1$  a  $T_2$ . [Respuesta:  $nr(T_2 - T_1) + 2/3ns(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$ .]

- Se incorpora una amplia variedad de problemas. Es importante que los estudiantes tengan la capacidad de efectuar problemas de cálculo, así como una buena comprensión conceptual del material. Con este fin, se incluye un buen número de preguntas cualitativas, del tipo de enunciados verdaderos y falsos, y de las que piden a los estudiantes decidir si las cantidades son positivas, negativas o cero. Muchas de estas cuestiones surgieron porque observé algunas ideas equivocadas que en ocasiones conservan los estudiantes. Así, tienen a su disposición un manual de soluciones.
- Si bien los estudiantes de fisicoquímica han estudiado cálculo, muchos no han tenido mucha experiencia con cursos de ciencias que apliquen esta materia, razón por la cual olvidan gran parte de lo que aprendieron. Este libro repasa partes relevantes del cálculo (secciones 1.6, 1.8 y 8.9). De igual modo, se presentan repases importantes de temas de física (mecánica clásica en la sección 2.1, electrostática en la sección 13.1 y dipolos eléctricos en la sección 13.14.)

#### Cálculo integral

Con frecuencia se desea encontrar una función  $y(x)$  cuya derivada se sabe que es cierta función  $f(x)$ ;  $dy/dx = f(x)$ . La función más general y que satisface esta ecuación recibe el nombre de **integral indefinida** (o *antiderivada*) de  $f(x)$ , y se denota con  $\int f(x) dx$ .

$$\text{Si } dy/dx = f(x) \quad \text{entonces } y = \int f(x) dx \quad (1.52)^*$$

La función  $f(x)$  que se integra en (1.52) se llama **integrando**.

- La sección 1.9 analiza métodos eficaces de estudio.

### 1.9 SUGERENCIAS DE ESTUDIO

Una reacción común de los estudiantes en un curso de fisicoquímica es pensar “este curso parece difícil, mejor memorizo todas las ecuaciones porque si no, no me irá bien”. Esta reacción es comprensible, sobre todo porque muchos hemos tenido maestros que destacan la memorización en demérito de la comprensión como método de enseñanza.

En realidad, las ecuaciones que es necesario recordar son comparativamente pocas (se marcan con un asterisco), y en su mayoría son muy sencillas y requieren poco esfuerzo de memorización consciente. La capacidad de reproducir una ecuación no es garantía de ser capaz de aplicarla para resolver problemas. Para usar una ecuación de manera adecuada, debe entenderse. Esto implica no sólo conocer lo que representan los símbolos, sino también reconocer cuándo se aplica la ecuación y cuándo no. Todo mundo conoce la ecuación de gas ideal  $PV = nRT$ , pero es sorprendente la frecuencia con que los estudiantes la aplicarán en problemas que implican líquidos o sólidos. Otra parte de la comprensión de una ecuación es saber de dónde proviene. ¿Es sólo

- La sección 2.12 contiene consejos para resolver problemas en fisicoquímica.

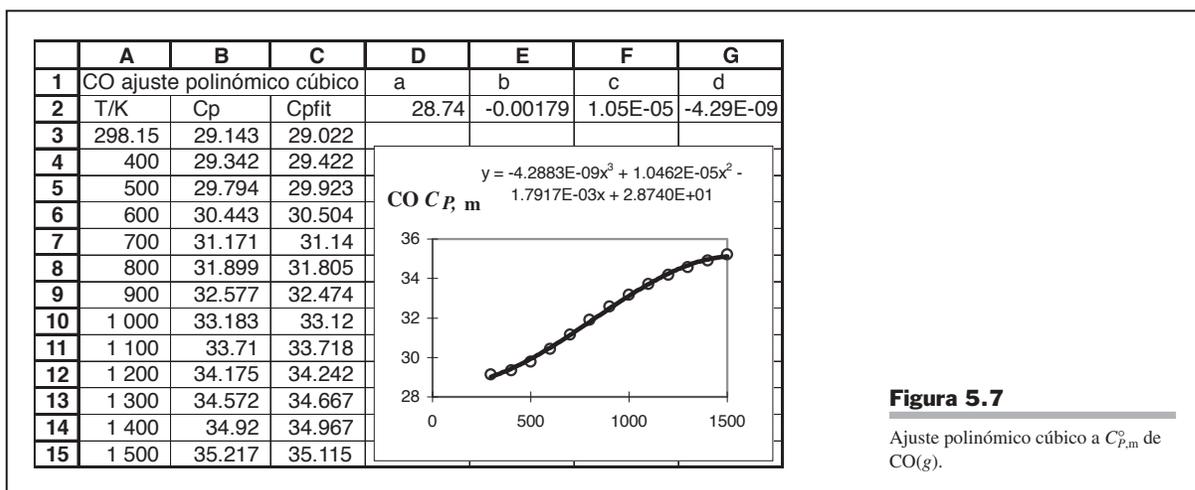
### 2.12 RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Aprender fisicoquímica sólo con la lectura de un libro de texto sin resolver problemas es tan eficaz como tratar de mejorar su estado físico con la lectura de un libro sobre acondicionamiento corporal sin realizar los ejercicios recomendados.

Si usted no ve cómo trabajar un problema, estos pasos suelen ser útiles:

1. Liste toda la información relevante que se da.
2. Liste las cantidades por calcular.
3. Pregúntese qué ecuaciones, leyes o teoremas relacionan lo que se conoce con lo que se desconoce.
4. Aplique las ecuaciones pertinentes para calcular lo que se desconoce a partir de lo que se indica.

- Las deducciones se presentan de manera detallada, a fin de que los estudiantes las sigan con facilidad. Las suposiciones y aproximaciones se enuncian de manera clara para que los estudiantes se percaten del momento adecuado para aplicar los resultados y en qué momento no lo es.
- Muchos errores de los estudiantes en termodinámica surgen por aplicar ecuaciones en situaciones donde no se debe hacer. Para ayudar a prevenir este problema, se listan las condiciones de aplicabilidad de las ecuaciones importantes de termodinámica durante su desarrollo.
- Se presentan listados sistemáticos de procedimientos para calcular  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  (secciones 2.9 y 3.4) en tipos comunes de procesos.
- Se proporcionan procedimientos detallados para emplear hojas de cálculo en la solución de problemas como el ajuste de datos a un polinomio (sección 5.6), resolución de equilibrios simultáneos (sección 6.5), ajustes de datos lineales y no lineales por mínimos cuadrados (sección 7.3), calcular presiones de vapor y volúmenes molares de líquidos y vapor en equilibrio con ecuaciones de estado (sección 8.5) y calcular el diagrama de fases líquido-líquido mediante reducción de  $G$  (sección 12.11).



**Figura 5.7**

Ajuste polinómico cúbico a  $C_{p,m}^{\circ}$  de  $\text{CO}(g)$ .

- Aunque el tratamiento es profundo, las matemáticas se mantienen en un nivel razonable, de modo que se evitaron las matemáticas avanzadas que los estudiantes quizá no conozcan.

## MEJORAS EN LA SEXTA EDICIÓN

- A menudo los estudiantes advierten que pueden resolver los problemas de una sección si los trabajan inmediatamente después de terminar su estudio, pero cuando se enfrentan a un examen que contiene problemas de varios capítulos, encuentran dificultades. Para atender de manera práctica esta situación, agregué problemas de repaso al final de los capítulos 3, 6, 9, 12 y 16, donde cada conjunto de problemas de repaso cubre alrededor de tres capítulos.

### PROBLEMAS DE REPASO

**R3.1** Para un sistema cerrado, proporcione un ejemplo de cada uno de los siguientes aspectos. Si es imposible tener un ejemplo del proceso, indíquelo. *a)* Un proceso isotérmico con  $q \neq 0$ . *b)* Un proceso adiabático con  $\Delta T \neq 0$ . *c)* Un proceso isotérmico con  $\Delta U \neq 0$ . *d)* Un proceso cíclico con  $\Delta S \neq 0$ . *e)* Un proceso adiabático con  $\Delta S \neq 0$ . *f)* Un proceso cíclico con  $w \neq 0$ .

**R3.4** ¿Verdadero o falso? *a)*  $\Delta S$  nunca es negativa en un sistema cerrado. *b)*  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$  para todo proceso en un sistema cerrado. *c)* Para un proceso isotérmico en un gas perfecto,  $q$  debe ser cero. *d)* Para un proceso isotérmico en un gas perfecto,  $\Delta U$  debe ser cero. *e)*  $\Delta S_{\text{univ}}$  debe ser cero para todo proceso reversible. *f)* Todo proceso adiabático en un sistema cerrado debe ser un proceso isotérmico. *g)*

- Un objetivo de la nueva edición es evitar el aumento de tamaño que suele ocurrir con cada nueva edición y que a la larga produce un texto poco manejable. Con este fin, se eliminó el capítulo 13 sobre superficies. Parte de este capítulo se incluyó en los capítulos sobre equilibrio de fases (capítulo 7) y cinética de reacción (capítulo 16), y el resto se omitió. Se eliminaron las secciones 4.2 (propiedades termodinámicas de sistemas no en equilibrio) y 10.5 (modelos para coeficientes de actividad de no electrolito). Parte del material que antes estaba en estas secciones ahora se encuentra en los problemas. Se recortaron varias secciones más.
- El libro se amplió y actualizó para incluir material sobre nanopartículas (sección 7.6), polimorfismo en fármacos (sección 7.4) y reacciones de enzimas controladas por difusión (sección 16.17).

## RECONOCIMIENTOS

Las siguientes personas revisaron la sexta edición: Jonathan E. Kenny, Tufts University; Jeffrey E. Lacy, Shippensburg University; Clifford LeMaster, Boise State University; Alexa B. Serfis, Saint Louis University; Paul D. Siders, University of Minnesota, Duluth; Yan Waguespack, University of Maryland, Eastern Shore; y John C. Wheeler, University of California, San Diego.

Los revisores de las ediciones anteriores fueron Alexander R. Amell, S. M. Blinder, C. Allen Bush, Thomas Bydalek, Paul E. Cade, Donald Campbell, Gene B. Carpenter, Linda Casson, Lisa Chirlian, Jefferson C. Davis, Jr., Allen Denio, James Diamond, Jon Draeger, Michael Eastman, Luis Echegoyen, Eric Findsen, L. Peter Gold, George D. Halsey, Drannan Hamby, David O. Harris, James F. Harrison, Robert Howard, Darrell Iler, Robert A. Jacobson, Raj Khanna, Denis Kohl, Leonard Kotin, Willem R. Leenstra, Arthur Low, John P. Lowe, Jack McKenna, Howard D. Mettee, Jennifer Mihalick, George Miller, Alfred Mills, Brian Moores, Thomas Murphy, Mary Ondrechen, Laura Philips, Peter Politzer, Stephan Prager, Frank Prochaska, John L. Ragle, James Riehl, Roland R. Roskos, Sanford Safron, Theodore Sakano, Donald Sands, George Schatz, Richard W. Schwenz, Robert Scott, Paul Siders, Agnes Tenney, Charles Trapp, Michael Tubergen, George H. Wahl, Thomas H. Walnut, Gary Washington, Michael Wedlock, John C. Wheeler, Grace Wieder, Robert Wiener, Richard E. Wilde, John R. Wilson, Robb Wilson, Nancy Wu, Peter E. Yankwich y Gregory Zimmerman.

Sugerencias útiles para esta edición y las anteriores provinieron de Thomas Allen, Fitzgerald Bramwell, Dewey Carpenter, Norman C. Craig, John N. Cooper, Thomas G. Dunne, Hugo Franzen, Darryl Howery, Daniel J. Jacob, Bruno Linder, Madan S. Pathania, Jay Rasaiah, J. L. Schrieber, Fritz Steinhardt, Vicki Steinhardt, John C. Wheeler, Grace Wieder y mis estudiantes. En especial aprecio los comentarios a lo largo de los años del profesor Wheeler.

Agradezco a todas estas personas la considerable ayuda que ofrecieron.

También agradezco de manera especial la ayuda de la editora de desarrollo Shirley Oberbroeckling y de la coordinadora de proyecto Melissa Leick de McGraw-Hill.

Ira N. Levine



# Termodinámica

## 1.1 FISICOQUÍMICA

La **fisicoquímica** es el estudio de los principios físicos subyacentes que gobiernan las propiedades y el comportamiento de sistemas químicos.

Un sistema químico se estudia desde un punto de vista microscópico o uno macroscópico. El punto de vista **microscópico** se basa en el concepto de moléculas. El **macroscópico** estudia propiedades de gran escala de la materia sin uso explícito del concepto de molécula.

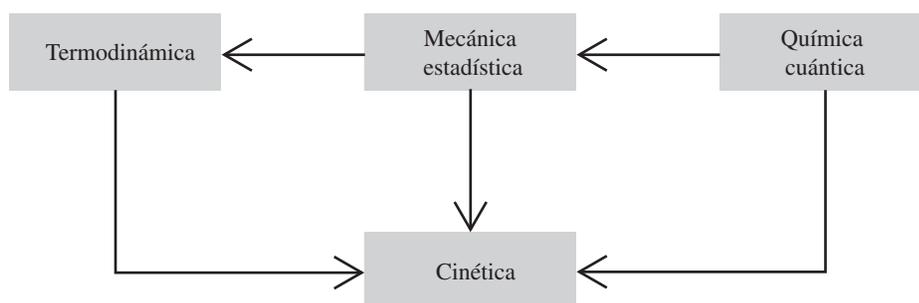
La fisicoquímica se divide en cuatro áreas: termodinámica, química cuántica, mecánica estadística y cinética (figura 1.1). La **termodinámica** es una ciencia macroscópica que estudia las interrelaciones de las diversas propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios en las propiedades de equilibrio en procesos. La termodinámica se trata en los capítulos 1 a 13.

Las moléculas, y los electrones y núcleos que la componen, no obedecen a la mecánica clásica. En cambio, sus movimientos se rigen por las leyes de la mecánica cuántica. El resultado de la aplicación de la mecánica cuántica a la estructura atómica, enlaces moleculares o espectroscopía es la **química cuántica**.

La ciencia macroscópica de la termodinámica es consecuencia de lo que ocurre en el nivel molecular (microscópico). Los niveles molecular y macroscópico se relacionan entre sí mediante la rama de la ciencia denominada **mecánica estadística**. Ésta permite saber con más detalle por qué se cumplen las leyes de la termodinámica, así como calcular propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de propiedades moleculares. Se estudiará la mecánica estadística en los capítulos 14 y 15.

La **cinética** es el estudio de la velocidad de cambios en procesos como reacciones químicas, difusión y flujo de carga en una celda electroquímica. La teoría de la velocidad de cambio en procesos no está tan bien desarrollada como las teorías de la termodinámica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. La cinética recurre a partes importantes de la termodinámica, la química cuántica y la mecánica estadística. Los capítulos 15 y 16 abordan la cinética.

Los principios de la fisicoquímica proporcionan un marco de referencia para todas las ramas de la química.



**Figura 1.1**

Las cuatro ramas de la fisicoquímica. La mecánica estadística es el puente desde el enfoque microscópico de la química cuántica hasta el enfoque macroscópico de la termodinámica. La cinética utiliza partes de las otras tres ramas.

Los químicos orgánicos desentrañan los mecanismos de reacción mediante estudios cinéticos, examinan las estructuras y estabildades de intermediarios de reacciones con cálculos de química cuántica, predicen el curso de muchas reacciones en virtud de reglas de simetría provenientes de la química cuántica, y contribuyen a determinar la estructura de compuestos

con resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopía infrarroja. Los químicos inorgánicos estudian enlaces a partir de la química cuántica y la espectroscopía. Los químicos analíticos examinan muestras con espectroscopía. Los bioquímicos estudian las velocidades de cambio de reacciones catalizadas por enzimas a partir de la cinética; con la termodinámica examinan transformaciones de energía biológicas, ósmosis y equilibrio de membranas, y determinan pesos moleculares de moléculas biológicas; con la espectroscopía estudian procesos en el nivel molecular (por ejemplo, los movimientos intramoleculares en proteínas se estudian con RMN), y con la difracción de rayos X determinan las estructuras de proteínas y ácidos nucleicos.

Con la termodinámica, los químicos ambientales establecen las composiciones de equilibrio de lagos y corrientes, con la cinética química estudian las reacciones de contaminantes en la atmósfera, y con la cinética física examinan la velocidad del cambio de la dispersión de contaminantes en el ambiente.

Los ingenieros químicos predicen la composición de equilibrio de mezclas de reacciones mediante la termodinámica, recurren a la cinética para calcular la rapidez de la formación de los productos y aplican principios de equilibrio de fase termodinámica para diseñar procedimientos de separación tales como la destilación fraccionaria. Los geoquímicos estudian los procesos de la tierra mediante diagramas de fase termodinámicos. Los químicos de polímeros investigan la cinética de polimerización, los pesos moleculares de polímeros, el flujo de soluciones de polímeros y la distribución de conformaciones de moléculas de polímero con la termodinámica, la cinética y la mecánica estadística.

El reconocimiento amplio de la fisicoquímica como disciplina empezó en 1887, con la fundación de la revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, de Wilhelm Ostwald con J. H. van't Hoff como coeditor. Ostwald investigó el equilibrio químico, la cinética química y las soluciones, y escribió el primer libro de texto de fisicoquímica. Él fue clave para difundir el trabajo pionero de Gibbs en termodinámica química y fue el primero que nominó a Einstein para el premio Nobel. De manera sorprendente, Ostwald argumentó contra la teoría atómica de la materia, y sólo hasta 1908 aceptó la realidad de átomos y moléculas. Se suele considerar a Ostwald, van't Hoff, Gibbs y Arrhenius los fundadores de la fisicoquímica. (En la novela *Arrowsmith* [1925], de Sinclair Lewis, el personaje Max Gottlieb, profesor de la escuela de medicina, sostiene que “la fisicoquímica es poder, es exactitud, es vida”.)

En sus primeros años, la investigación en fisicoquímica se dedicó sobre todo al ámbito macroscópico. Con el descubrimiento de las leyes de la mecánica cuántica de 1925-1926, el acento se puso en el nivel molecular. (El *Journal of Chemical Physics* se fundó en 1933 en reacción al rechazo de los editores del *Journal of Physical Chemistry* de publicar artículos teóricos.) Hoy en día, el poder de la fisicoquímica se ha incrementado considerablemente por medio de técnicas experimentales que estudian propiedades y procesos en el nivel molecular y por las rápidas computadoras que *a)* procesan y analizan datos de experimentos de espectroscopía y de cristalografía de rayos X, *b)* calculan con exactitud propiedades de moléculas que no son demasiado grandes y *c)* efectúan simulaciones de colecciones de cientos de moléculas.

En la actualidad, el prefijo *nano* es común en términos como nanociencia, nanotecnología, nanomateriales, nanoescala, etc. Un sistema a *nanoescala* (o *nanoscópico*) tiene al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm, donde  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . (Los diámetros atómicos suelen abarcar de 0.1 a 0.3 nm.) Un sistema a nanoescala por lo común contiene miles de átomos. Las propiedades intensivas de un sistema a nanoescala dependen en general de su tamaño y difieren de manera sustancial de las de un sistema macroscópico de la misma composición. Por ejemplo, el oro sólido macroscópico es amarillo, es un buen conductor eléctrico, se funde a 1 336 K y no reacciona químicamente; sin embargo, las nanopartículas de oro con un radio de 2.5 nm se funden a 930 K y catalizan muchas reacciones; las nanopartículas de oro con un radio de 100 nm son de color violeta-púrpura, las de un radio de 20 nm son rojas, y las de radio de 1 nm, naranjas; las partículas de oro con un radio de 1 nm o más pequeño son aislantes eléctricos. En ocasiones, el término *mesoscópico* se aplica a sistemas más grandes que los nanoscópicos pero más pequeños que los macroscópicos. Así, se tienen los niveles de tamaño cada vez más grandes: atómico → nanoscópico → mesoscópico → macroscópico.

## 1.2 TERMODINÁMICA

### Termodinámica

Los estudios de fisicoquímica comienzan con termodinámica. La **termodinámica** (de las palabras griegas para “calor” y “energía”) es el estudio del calor, el trabajo, la energía y los cambios que producen en los estados de sistemas. En un sentido más amplio, la termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema. Una propiedad clave de la termodinámica es la temperatura, y la termodinámica algunas veces se define como el estudio de la relación de la temperatura con las propiedades macroscópicas de la materia.

Se estudiará la **termodinámica de equilibrio**, la cual tiene que ver con sistemas en equilibrio. (La **termodinámica irreversible** aborda los sistemas fuera de equilibrio y la velocidad de cambio de procesos.) La termodinámica de equilibrio es una ciencia macroscópica y es independiente de cualesquiera teorías de estructura molecular. En términos generales, la palabra “molécula” no forma parte del vocabulario de la termodinámica. Sin embargo, no se adoptará una actitud purista, aunque a menudo se recurrirá a conceptos moleculares para entender la termodinámica. La termodinámica no se aplica a sistemas que contengan sólo unas cuantas moléculas; un sistema debe contar con una gran cantidad de moléculas para que se le trate termodinámicamente. El término “termodinámica” en este libro siempre se referirá a termodinámica de equilibrio.

### Sistemas de termodinámica

La parte macroscópica del universo en estudio en termodinámica se denomina **sistema**. Las partes del universo que interactúan con el sistema reciben el nombre de **alrededores**.

Por ejemplo, para estudiar la presión de vapor de agua como función de la temperatura pondríamos un recipiente sellado de agua (con todo el aire expulsado) en un baño a temperatura constante y le conectaríamos un manómetro para medir la presión (figura 1.2). Aquí el sistema consiste en el agua líquida y el vapor de agua del recipiente, y los alrededores son el baño a temperatura constante y el mercurio en el manómetro.

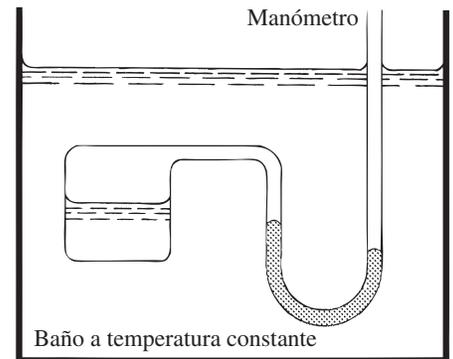
En un **sistema abierto** ocurre la transferencia de materia entre el sistema y los alrededores. En un **sistema cerrado** no hay transferencia de materia entre el sistema y los alrededores. Un **sistema aislado** no interactúa de ningún modo con sus alrededores. Un sistema aislado es a todas luces un sistema cerrado, pero no todo sistema cerrado es aislado. Por ejemplo, en la figura 1.2, el sistema de agua líquida más vapor de agua en el recipiente sellado es cerrado (pues no entra ni sale nada de materia), pero no aislado (porque el baño de los alrededores lo calienta o enfría, y el mercurio lo comprime o expande). En un sistema aislado no se transfiere materia ni energía en el sistema y los alrededores. En un sistema cerrado se transfiere la energía entre el sistema y los alrededores, pero no la materia. En un sistema abierto se transfieren tanto materia como energía entre el sistema y los alrededores.

Un sistema termodinámico es abierto o cerrado, y aislado o no aislado. Casi siempre trataremos con sistemas cerrados.

### Paredes

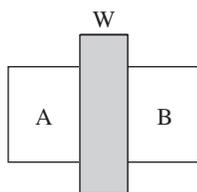
Un sistema puede estar separado de sus alrededores mediante varios tipos de paredes. (En la figura 1.2, el sistema está separado del baño por las paredes del contenedor.) Una pared puede ser **rígida** o **no rígida** (móvil). Una pared puede ser **permeable** o **impermeable**, donde por “impermeable” se quiere decir que no permite que la materia la atraviese. Por último, una pared puede ser **adiabática** o **no adiabática**. En lenguaje sencillo, una pared adiabática es la que no conduce calor en absoluto, en tanto que una pared no adiabática conduce calor. Sin embargo, aún no definimos el calor y, en consecuencia, para tener un desarrollo lógicamente correcto de la termodinámica, las paredes adiabáticas y no adiabáticas deben definirse sin referencia al calor. Esto se hace como sigue.

Suponga que se tienen dos sistemas independientes A y B, cada uno con propiedades que se observa son constantes con el tiempo. Después se ponen en contacto A y B por medio de una



**Figura 1.2**

Un sistema termodinámico y sus alrededores.



**Figura 1.3**

Los sistemas A y B están separados por una pared W.

pared rígida e impermeable (figura 1.3). Si no se observan cambios en las propiedades de A y B (como presiones o volúmenes) con el tiempo, sin importar sus valores iniciales, entonces se dice que las paredes que separan A y B son **adiabáticas**. Si por lo general se observan cambios en las propiedades de A y B con el tiempo cuando se ponen en contacto mediante una pared impermeable y rígida, entonces esta pared se denomina **no adiabática** o **conductora térmicamente**. (Por ejemplo, cuando se ponen en contacto dos sistemas con diferentes temperaturas a través de una pared térmicamente conductora, el calor fluye del sistema más caliente al más frío, lo que cambia las temperaturas y otras propiedades de los dos sistemas; con una pared adiabática se mantiene la diferencia de temperatura. Como aún no se definen el calor ni la temperatura, estos señalamientos están lógicamente fuera de lugar, pero se mencionan para aclarar las definiciones de paredes adiabáticas y térmicamente conductoras.) Una pared adiabática es una idealización, pero puede aproximarse, por ejemplo, por medio de paredes dobles de un vaso de Dewar o una botella térmica, las cuales están separadas por otro casi vacío.

En la figura 1.2, las paredes del recipiente son impermeables (para mantener el sistema cerrado) y conductoras térmicamente (para permitir que la temperatura del sistema se ajuste a la del baño de los alrededores). Las paredes del recipiente son en esencia rígidas, pero si la conexión entre el vapor de agua y el mercurio en el manómetro se considera una “pared”, entonces esta pared es móvil. A menudo se tratará con sistemas separados de sus alrededores con un émbolo, el cual actúa como pared móvil.

Un sistema rodeado por una pared rígida, impermeable y adiabática no puede interactuar con los alrededores y está aislado.

## Equilibrio

La termodinámica de equilibrio trata con sistemas en **equilibrio**. Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas permanecen constantes con el tiempo. Un sistema no aislado está en equilibrio cuando se cumplen las siguientes dos condiciones: *a*) las propiedades macroscópicas del sistema permanecen constantes con el tiempo y *b*) si el sistema se retira de sus alrededores, no cambian las propiedades del sistema. Si se cumple la condición *a*) pero no la *b*), el sistema está en un *estado estable*. Un ejemplo de estado estable es una barra de metal en contacto en un extremo con un gran cuerpo a 50°C y en contacto en el otro extremo con un gran cuerpo a 40°C. Después de que transcurre suficiente tiempo, la barra de metal satisface la condición *a*); se establece un gradiente de temperatura uniforme a lo largo de la barra. Sin embargo, si removemos la barra del contacto con sus alrededores, la temperatura de sus partes cambia hasta que la barra completa esté a 45°C.

El concepto de equilibrio se divide en los siguientes tres tipos de equilibrio. En el **equilibrio mecánico** no actúa ninguna fuerza no balanceada dentro del sistema; por tanto, el sistema no experimenta ninguna aceleración y no hay turbulencia en su interior. En el **equilibrio material** no ocurre ninguna reacción química neta en el sistema, ni hay ninguna transferencia neta de materia en una parte del sistema a otra, o entre el sistema y sus alrededores. Las concentraciones de las especies químicas en las diversas partes del sistema son constantes en el tiempo. En el **equilibrio térmico** entre el sistema y sus alrededores no debe haber cambio en las propiedades del sistema o sus alrededores cuando se separen mediante una pared térmicamente conductora. De igual modo, podemos insertar una pared térmicamente conductora entre dos partes de un sistema para probar si las partes están en equilibrio térmico entre sí. En el equilibrio termodinámico deben estar presentes los tres tipos de equilibrio.

## Propiedades termodinámicas

¿Con qué propiedades caracteriza la termodinámica un sistema en equilibrio? Sin duda, debe especificarse la **composición**. Para hacerlo, se establece la masa de cada especie química presente en cada fase. El **volumen**  $V$  es una propiedad del sistema. La presión  $P$  es otra variable termodinámica. La **presión** se define como la magnitud de la fuerza perpendicular por unidad de área ejercida por el sistema sobre sus alrededores:

$$P \equiv F/A \quad (1.1)^*$$

donde  $F$  es la magnitud de la fuerza perpendicular ejercida sobre la pared de frontera de área  $A$ . El símbolo  $\equiv$  indica una definición. Una ecuación con un asterisco después de su número debe

*memorizarse*. La presión es un escalar, no un vector. En un sistema en equilibrio mecánico, la presión a través del sistema es uniforme e igual a la presión de los alrededores. (Ignoramos el efecto del campo gravitacional terrestre, el cual causa un ligero aumento en la presión conforme se va de la parte superior a la parte inferior del sistema.) Si actúan campos eléctricos o magnéticos externos sobre el sistema, las intensidades del campo son variables termodinámicas; no consideraremos sistemas con este tipo de campos. Después se definirán otras propiedades termodinámicas (por ejemplo, temperatura, energía interna y entropía).

Una propiedad termodinámica **extensiva** es aquella cuyo valor es igual a la suma de los valores de las partes del sistema. Así, si dividimos un sistema en partes, la masa del sistema es la suma de las masas de las partes; la masa es una propiedad extensiva, y también el volumen. Una propiedad termodinámica **intensiva** es aquella cuyo valor no depende del tamaño del sistema, siempre que el sistema mantenga dimensiones macroscópicas (recuerde los sistemas nanoscópicos [sección 1.1]). Densidad y presión son ejemplos de propiedades intensivas. Puede tomarse una gota de agua o una alberca llena de agua, y ambos sistemas tendrán la misma densidad.

Si cada propiedad macroscópica intensiva es constante a través de un sistema, el sistema es **homogéneo**. Si un sistema no es homogéneo, puede constar de varias partes homogéneas. Una parte homogénea de un sistema se denomina **fase**. Por ejemplo, si el sistema consta de un cristal de AgBr en equilibrio con una solución acuosa de AgBr, el sistema tiene dos fases: la AgBr sólida y la solución. Una fase puede constar de varias piezas desconectadas. Por ejemplo, en un sistema compuesto por varios cristales de AgBr en equilibrio con una solución acuosa, todos los cristales son parte de la misma fase. Advierta que la definición de fase no menciona sólidos, líquidos o gases. Un sistema puede ser por completo líquido (o por completo sólido) y aún tener más de una fase. Por ejemplo, un sistema compuesto de los líquidos H<sub>2</sub>O y CCl<sub>4</sub>, casi inmiscibles, tiene dos fases. Un sistema compuesto de los sólidos diamante y grafito tiene dos fases.

Un sistema compuesto de dos o más fases es **heterogéneo**.

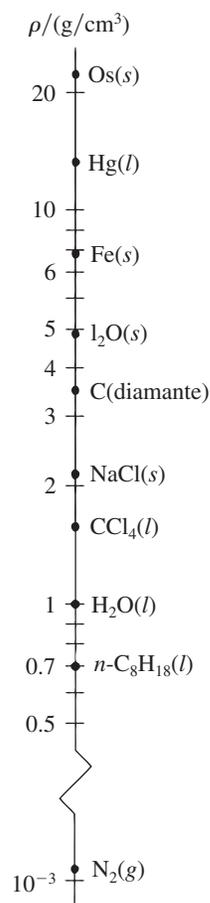
La **densidad**  $\rho$  (ro) de una fase de masa  $m$  y volumen  $V$  es

$$\rho \equiv m/V \quad (1.2)*$$

En la figura 1.4 se grafican algunas densidades a temperatura y presión ambiente. Los símbolos  $s$ ,  $l$  y  $g$  representan sólido, líquido y gas.

Suponga que el valor de toda propiedad termodinámica en cierto sistema termodinámico es igual al valor de la propiedad correspondiente en un segundo sistema. Se dice entonces que los sistemas están en el mismo **estado termodinámico**. Para definir el estado de un sistema termodinámico se especifican los valores de sus propiedades termodinámicas. Sin embargo, no es necesario especificar todas las propiedades para definir el estado. La especificación de un cierto número mínimo de propiedades fijará los valores de las demás propiedades. Por ejemplo, suponga que se toman 8.66 g de H<sub>2</sub>O puro a una presión de 1 atm (atmósfera) y 24°C. Se encuentra que, en ausencia de campos externos, todas las demás propiedades (volumen, capacidad térmica, índice de refracción, etc.) son fijas. (Este enunciado ignora la posibilidad de efectos de superficie, los cuales se consideran en el capítulo 7.) Dos sistemas termodinámicos, cada uno consistente en 8.66 g de H<sub>2</sub>O a 24°C y 1 atm, están en el mismo estado termodinámico. Los experimentos muestran que, en un sistema de una fase que contenga una cantidad fija especificada de sustancias no reactivas, la especificación de dos propiedades termodinámicas adicionales suele bastar para determinar el estado termodinámico, en tanto no haya campos externos y los efectos de superficie sean insignificantes.

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado tiene un valor particular para cada propiedad termodinámica. Por tanto, estas propiedades se llaman también **funciones de estado**, pues sus valores son funciones del estado del sistema. El valor de una función de estado depende sólo del estado presente del sistema y no de su historia. No importa si obtenemos los 8.66 g de agua a 1 atm y 24°C fundiendo hielo y calentando el agua, o condensando vapor y enfriando el agua.



**Figura 1.4**

Densidades a 25°C y 1 atm. La escala es logarítmica.

## 1.3 TEMPERATURA

Suponga que dos sistemas separados por una pared móvil están en equilibrio mecánico entre sí. Como se tiene equilibrio mecánico, no actúa ninguna fuerza desbalanceada y cada sistema ejerce

una fuerza igual y opuesta sobre la pared divisoria. Por tanto, cada sistema ejerce una presión igual sobre esta pared. Los sistemas en equilibrio mecánico entre sí tienen la misma presión. ¿Qué pasa con los sistemas que están en equilibrio térmico (sección 1.2) entre sí?

Del mismo modo que los sistemas en equilibrio *mecánico* tienen una *presión* común, parece plausible que haya una propiedad termodinámica común para los sistemas en equilibrio *térmico*. Esta propiedad es lo que *definimos* como **temperatura**, simbolizada con  $\theta$  (teta). Por definición, *dos sistemas en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura; dos sistemas que no están en equilibrio térmico tienen temperaturas diferentes*.

Aunque declaramos la existencia de la temperatura como función de estado termodinámica que determina si existe o no equilibrio térmico entre sistemas, se necesitan pruebas experimentales de que en realidad hay tal función de estado. Suponga que encontramos que los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí cuando se ponen en contacto mediante una pared térmicamente conductora. Además suponga que se descubre que los sistemas B y C están en equilibrio térmico entre sí. Por la definición de temperatura se asignaría la misma temperatura a A y B ( $\theta_A = \theta_B$ ), y la misma temperatura a B y C ( $\theta_B = \theta_C$ ). Por tanto, los sistemas A y C tendrían la misma temperatura ( $\theta_A = \theta_C$ ), y se esperaría encontrar A y C en equilibrio térmico cuando se pusieran en contacto mediante una pared térmicamente conductora. Si resultara que A y C no están en equilibrio térmico entre sí, entonces la definición de temperatura sería inválida. Es un hecho experimental que:

**Se verá que dos sistemas en equilibrio térmico con un tercer sistema están en equilibrio térmico entre sí.**

Esta generalización de la experiencia es la *ley cero de la termodinámica*. Recibe ese nombre porque sólo después de formularse la primera, segunda y tercera leyes de la termodinámica se reconoció que la ley cero es necesaria para el desarrollo de la termodinámica. Además, un enunciado de la ley cero precede lógicamente a las otras tres. La ley cero permite afirmar la existencia de la temperatura como función de estado.

Tras definir la temperatura, ¿cómo medirla? Desde luego, usted conoce el proceso de poner un termómetro de mercurio líquido en contacto con un sistema, esperar a que cese el cambio del volumen del mercurio (lo que indica que se alcanzó el equilibrio térmico entre el termómetro y el sistema) y leer la escala del termómetro. Analicemos lo que se hace en este caso.

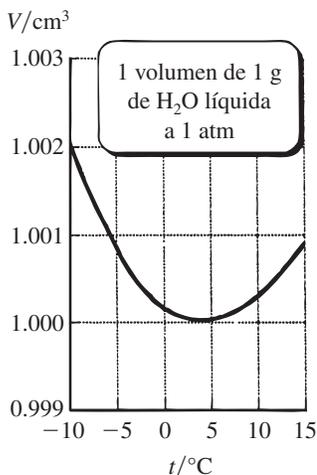
Para establecer una escala de temperatura se elige un sistema de referencia  $r$ , el cual se llamará **termómetro**. En aras de la sencillez se elige un  $r$  homogéneo con una composición fija y una presión fija. Además, se requiere que la sustancia del termómetro siempre se expanda cuando se calienta. Este requerimiento garantiza que a una presión fija el volumen del termómetro  $r$  definirá el estado del sistema  $r$  en forma única (dos estados de  $r$  con diferentes volúmenes a presión fija no estarán en equilibrio térmico y se les debe asignar temperaturas diferentes). El agua líquida no es adecuada para un termómetro, pues cuando se calienta a 1 atm, se contrae a temperaturas de 4°C y se expande por arriba de 4°C (figura 1.5). El agua a 1 atm y 3°C tiene el mismo volumen que el agua a 1 atm y 5°C, por lo que el volumen de agua no es útil para medir temperatura. El mercurio líquido siempre se expande cuando se calienta, por lo que se elige como termómetro una cantidad fija de mercurio líquido a una presión de 1 atm.

Ahora se asigna un diferente valor numérico de la temperatura  $\theta$  a cada volumen diferente  $V_r$  del termómetro  $r$ . La manera de hacerlo es arbitraria. Lo más sencillo es tomar  $\theta$  como función lineal de  $V_r$ . Por tanto, la temperatura se *define* como  $\theta \equiv aV_r + b$ , donde  $V_r$  es el volumen de una cantidad fija de mercurio líquido a una presión de 1 atm, y  $a$  y  $b$  son constantes, con  $a$  positiva (de modo que los estados que se experimentan fisiológicamente como más calientes tendrán valores mayores de  $\theta$ ). Una vez especificados  $a$  y  $b$ , una medición del volumen del termómetro  $V_r$  produce su temperatura  $\theta$ .

El mercurio para este termómetro se pone en un recipiente de vidrio que consiste en un bulbo conectado a un tubo estrecho. Considere que el área transversal del tubo es  $A$  y que el mercurio aumenta a una longitud  $l$  en el tubo. El volumen del mercurio es igual a la suma de los volúmenes del mercurio en el bulbo y en el tubo, por lo que

$$\theta \equiv aV_r + b = a(V_{\text{bulbo}} + Al) + b = aAl + (aV_{\text{bulbo}} + b) \equiv cl + d \quad (1.3)$$

donde  $c$  y  $d$  son constantes definidas como  $c \equiv aA$  y  $d \equiv aV_{\text{bulbo}} + b$ .



**Figura 1.5**

Volumen de 1 g de agua a 1 atm contra temperatura. Por debajo de 0°C, el agua está superenfriada (sección 7.4).

Para fijar  $c$  y  $d$  se define la temperatura de equilibrio entre hielo puro y agua líquida saturada con aire disuelto a una presión de 1 atm como  $0^\circ\text{C}$  (por centígrado), y se define la temperatura de equilibrio entre el agua líquida pura y el vapor de agua a una presión de 1 atm (el punto normal de ebullición de agua) como  $100^\circ\text{C}$ . Estos puntos se denominan *punto de congelación* y *punto de ebullición*. Como la escala es lineal con la longitud de la columna de mercurio, se marcan 100 intervalos iguales entre 0 y  $100^\circ\text{C}$ , y se extienden las marcas por arriba y por debajo de estas temperaturas.

Equipados ya con un termómetro, ahora se puede encontrar la temperatura de cualquier sistema B. Para hacerlo, se pone el sistema B en contacto con el termómetro, se espera a que alcance el equilibrio térmico y después se lee la temperatura del termómetro en la escala graduada. Como B está en equilibrio térmico con el termómetro, la temperatura de B es igual a la del termómetro.

Observe la manera arbitraria como se definió la escala. Esta escala depende de las propiedades de expansión de una sustancia particular, mercurio líquido. Si se hubiera elegido etanol en vez de mercurio como fluido termométrico, las temperaturas en escala del etanol diferirían un poco de las de escala de mercurio. Además, no hay en este punto otra razón aparte de la sencillez para elegir una relación lineal entre la temperatura y el volumen de mercurio. También pudo haberse elegido que  $\theta$  variara como  $aV_r^2 + b$ . La temperatura es un concepto fundamental de la termodinámica, y se siente de manera natural que debe formularse menos arbitrariamente. Algunos aspectos arbitrarios se eliminarán en la sección 1.5, donde se define la escala de temperatura de gas ideal. Por último, en la sección 3.6 se definirá la escala de temperatura más fundamental: la escala termodinámica. La escala centígrada del mercurio definida en esta sección no es de uso científico actual, pero se usará hasta definir una escala mejor, en la sección 1.5.

Considere que los sistemas A y B tienen la misma temperatura ( $\theta_A = \theta_B$ ), y que los sistemas B y C tienen temperaturas diferentes ( $\theta_B \neq \theta_C$ ). Suponga que se establece una segunda escala de temperatura mediante un fluido diferente para el termómetro y se asignan valores de temperatura de otra manera. Aunque los valores numéricos de la temperatura de los sistemas A, B y C en la segunda escala diferirán de los de la primera escala de temperatura, se concluye que en la segunda escala los sistemas A y B tendrán la misma temperatura, y los sistemas B y C, temperaturas diferentes. Así, aunque los valores numéricos en cualquier escala de temperatura sean arbitrarios, la ley cero garantiza que la escala de temperatura cumplirá su función de indicar si los sistemas están en equilibrio térmico o no.

Como virtualmente todas las propiedades físicas cambian con la temperatura, otras propiedades aparte del volumen sirven para medir temperatura. Con un *termómetro de resistencia* se mide la resistencia eléctrica de un alambre metálico. Un *termistor* (en termómetros digitales para medir la fiebre) se basa en la resistencia eléctrica dependiente de la temperatura de un óxido metálico semiconductor. Un *termopar* implica la dependencia de temperatura de la diferencia de potencial eléctrico entre dos metales diferentes en contacto (figura 13.4). Las temperaturas muy altas se miden con un *pirómetro óptico*, el cual examina la luz emitida por un sólido caliente. La intensidad y distribución de frecuencia de esta luz dependen de la temperatura, y esto permite determinar la temperatura del sólido (véase *Quinn*, capítulo 7; las referencias con el nombre del autor en itálicas se listan en la bibliografía).

La temperatura es una propiedad abstracta que no se mide directamente. En cambio, se mide alguna otra propiedad (como volumen, resistencia eléctrica o radiación emitida) cuyo valor dependa de la temperatura y (conforme a la definición de la escala de temperatura y la calibración de la propiedad medida para esa escala) se deduce un valor de temperatura a partir de la propiedad medida.

La termodinámica es una ciencia macroscópica y no explica el sentido molecular de temperatura. En la sección 14.3 se verá que un aumento de temperatura corresponde a un incremento en la energía cinética molecular promedio, siempre que la escala de temperatura se elija para dar temperaturas más altas en estados más calientes.

El concepto de temperatura no se aplica a un átomo individual, y no es claro el tamaño mínimo del sistema para el cual puede asignarse una temperatura. Un cálculo de la mecánica estadística sobre un sistema modelo muy simple indica que la temperatura no sería un concepto significativo para algunos sistemas nanoscópicos. [M. Hartmann, *Contemporary Physics*, **47**, 89 (2006); X. Wang *et al.*, *Am. J. Phys.*, **75**, 431 (2007).]

## 1.4 EL MOL

Ahora se revisa el concepto del mol, el cual se usa en termodinámica química.

La razón entre la masa promedio de un átomo de un elemento y la masa de algún estándar elegido se denomina **peso atómico** o **masa atómica relativa**  $A_r$  de ese elemento (la  $r$  representa “relativo”). El estándar desde 1961 es  $1/12$  veces la masa del isótopo  $^{12}\text{C}$ . El peso atómico de  $^{12}\text{C}$  es así exactamente 12 por definición. El cociente de la masa promedio de una molécula de una sustancia a  $1/12$  veces la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$  se denomina **peso molecular** o **masa molecular relativa**  $M_r$  de esa sustancia. El enunciado de que el peso molecular de  $\text{H}_2\text{O}$  es 18.015 significa que una molécula de agua tiene en el promedio una masa que es  $18.015/12$  veces la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$ . Se dice “en el promedio” para reconocer la existencia natural de isótopos de H y O. Como los pesos atómicos y moleculares son masas *relativas*, estos “pesos” son números sin dimensiones. En un compuesto iónico, la masa de una unidad de fórmula sustituye a la masa de una molécula en la definición del peso molecular. Así, se dice que el peso molecular del NaCl es 58.443, aunque no hay moléculas individuales de NaCl en un cristal de NaCl.

El número de átomos de  $^{12}\text{C}$  en exactamente 12 g de  $^{12}\text{C}$  recibe el nombre de **número de Avogadro**. Los experimentos (sección 18.2) producen  $6.02 \times 10^{23}$  como el valor del número de Avogadro. El número de Avogadro de átomos de  $^{12}\text{C}$  tiene una masa de 12 g, exactamente. ¿Cuál es la masa del número de Avogadro de átomos de hidrógeno? El peso atómico del hidrógeno es 1.0079, por lo que cada átomo de H tiene una masa de  $1.0079/12$  veces la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$ . Como se tiene igual número de átomos de H y átomos de  $^{12}\text{C}$ , la masa total del hidrógeno es  $1.0079/12$  veces la masa total de átomos de  $^{12}\text{C}$ , lo cual es  $(1.0079/12)(12 \text{ g}) = 1.0079 \text{ g}$ ; esta masa en gramos es numéricamente igual al peso atómico del hidrógeno. El mismo razonamiento muestra que el número de Avogadro de átomos de cualquier elemento tiene una masa de  $A_r$  gramos, donde  $A_r$  es el peso atómico del elemento. De igual manera, el número de Avogadro de moléculas de una sustancia cuyo peso molecular es  $M_r$  tendrá una masa de  $M_r$  gramos.

La masa promedio de un átomo o molécula se denomina **masa atómica** o **masa molecular**. Las masas moleculares suelen expresarse en **unidades de masa atómica** (uma), donde 1 uma es un doceavo de la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$ . Con esta definición, la masa atómica de C es 12.011 uma, y la masa molecular de  $\text{H}_2\text{O}$ , 18.015 uma. Como 12 g de  $^{12}\text{C}$  contienen  $6.02 \times 10^{23}$  átomos, la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$  es  $(12 \text{ g})/(6.02 \times 10^{23})$  y  $1 \text{ uma} = (1 \text{ g})/(6.02 \times 10^{23}) = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$ . Los bioquímicos expresan la cantidad 1 uma como 1 dalton, pues denotan las masas moleculares en unidades de daltons.

Un **mol** de alguna sustancia se define como una cantidad de esa sustancia que contiene el número de Avogadro de entidades elementales. Por ejemplo, un mol de átomos de hidrógeno contiene  $6.02 \times 10^{23}$  de átomos de H; un mol de moléculas de agua contiene  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se mostró antes en esta sección que, si  $M_{r,i}$  es el peso molecular de la especie  $i$ , entonces la masa de 1 mol de la especie  $i$  es igual a  $M_{r,i}$  gramos. La masa por mol de una sustancia pura se denomina su **masa molar**  $M$ . Por ejemplo, para  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 18.015 \text{ g/mol}$ . La masa molar de la sustancia  $i$  es

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i} \quad (1.4)^*$$

donde  $m_i$  es la masa de la sustancia  $i$  en una muestra y  $n_i$  es el número de moles de  $i$  en la muestra. La masa molar  $M_i$  y el peso molecular  $M_{r,i}$  de  $i$  se relacionan mediante  $M_i = M_{r,i} \times 1 \text{ g/mol}$ , donde  $M_{r,i}$  es un número sin dimensiones.

Por la ecuación (1.4),  $n_i$  se llama “el número de moles” de la especie  $i$ . En sentido estricto, esto es incorrecto. En las unidades del SI oficialmente recomendadas (sección 2.1), la **cantidad de sustancia** (también denominada **cantidad química**) se toma como cantidad física fundamental (junto con la masa, longitud, tiempo, etc.), y la unidad de esta cantidad física es el mol. Del mismo modo que la unidad de masa del SI es el kilogramo, la unidad del SI de la cantidad de sustancia es el mol. Al igual que el símbolo  $m_i$  representa la masa de la sustancia  $i$ , el símbolo  $n_i$  representa la cantidad de la sustancia  $i$ . La cantidad  $m_i$  no es un número puro, sino un número de veces una unidad de masa; por ejemplo,  $m_i$  puede ser 4.18 kg (4.18 kilogramos). Del mismo modo,  $n_i$  no es un número puro, sino un número de veces una unidad de cantidad de sustancia; por ejemplo,  $n_i$  puede ser 1.26 mol. Así, el enunciado correcto es que  $n_i$  es la cantidad de sus-

tancia  $i$ . El número de moles de  $i$  es un número puro y es igual a  $n_i/\text{mol}$ , pues  $n_i$  tiene un factor de 1 mol incluido en sí mismo.

Como el número de Avogadro es el número de moléculas en un mol, el número de moléculas  $N_i$  de la especie  $i$  en un sistema es

$$N_i = (n_i/\text{mol}) \cdot (\text{número de Avogadro})$$

donde  $n_i/\text{mol}$  es el número de moles de la especie  $i$  en el sistema. La cantidad (número de Avogadro)/mol recibe el nombre de **constante de Avogadro**  $N_A$ . Se tiene

$$N_i = n_i N_A \quad \text{donde} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.5)^*$$

El número de Avogadro es un número puro, en tanto que la constante de Avogadro  $N_A$  tiene unidades de  $\text{mol}^{-1}$ .

La ecuación (1.5) se aplica a cualquier colección de entidades elementales, sean átomos, moléculas, iones, radicales, electrones, fotones, etc. Escrita en la forma  $n_i = N_i/N_A$ , la ecuación (1.5) proporciona la definición de cantidad de sustancia  $n_i$  de la especie  $i$ . En esta ecuación,  $N_i$  es el número de entidades elementales de la especie  $i$ .

Si un sistema contiene  $n_i$  moles de la especie química  $i$  y si  $n_{\text{tot}}$  es el número total de moles de las especies presentes, entonces el **fracción molar**  $x_i$  de la especie  $i$  es

$$x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}} \quad (1.6)^*$$

La suma de las fracciones molares de todas las especies es igual a 1;  $x_1 + x_2 + \dots = n_1/n_{\text{tot}} + n_2/n_{\text{tot}} + \dots = (n_1 + n_2 + \dots)/n_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}/n_{\text{tot}} = 1$ .

## 1.5 GASES IDEALES

Las leyes de la termodinámica son generales y no se refieren a la naturaleza específica del sistema en estudio. Antes de ver estas leyes se describirán las propiedades de un tipo particular de sistema, a saber, un gas ideal. Entonces podrá ilustrarse la aplicación de las leyes de la termodinámica a un sistema de gas ideal. Los gases ideales proporcionan también la base para una escala de temperaturas más fundamental que la escala de mercurio líquido de la sección 1.3.

### Ley de Boyle

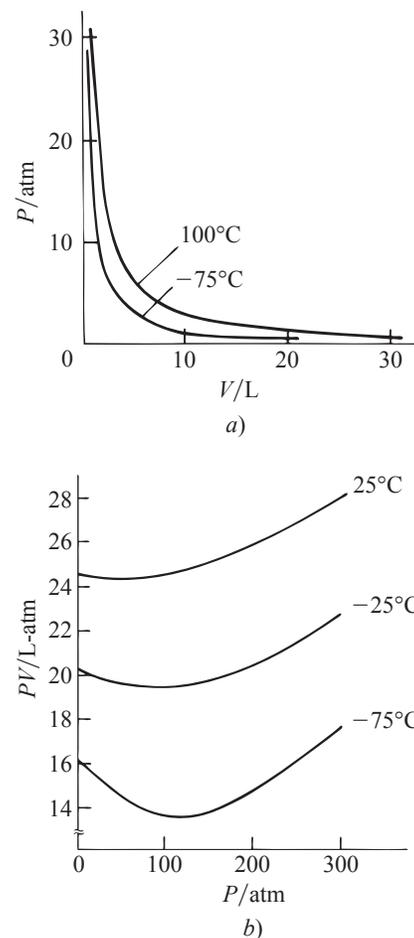
Boyle investigó la relación entre la presión y el volumen de gases en 1662 y observó que, para una cantidad fija de gas mantenida a una temperatura fija,  $P$  y  $V$  son inversamente proporcionales:

$$PV = k \quad \text{constante } \theta, m \quad (.7)$$

donde  $k$  es una constante, y  $m$ , la masa del gas. Una investigación cuidadosa muestra que la ley de Boyle se cumple sólo aproximadamente en gases reales, con desviaciones de la ley que se acercan a cero en el límite de presión cero. La figura 1.6a) muestra algunas curvas observadas  $P$  contra  $V$  con 28 g de  $\text{N}_2$  a dos temperaturas. La figura 1.6b) muestra gráficas de  $PV$  contra  $P$  con 28 g de  $\text{N}_2$ . Advierta la casi constancia de  $PV$  a presiones bajas (debajo de 10 atm) y las desviaciones significativas de la ley de Boyle a presiones altas.

Observe los nombres de los ejes en la figura 1.6. La cantidad  $P$  es igual a un número puro por unidad; por ejemplo,  $P$  puede ser  $4.0 \text{ atm} = 4.0 \times 1 \text{ atm}$ . Por tanto,  $P/\text{atm}$  (donde la diagonal significa "dividido entre") es un número puro, y las escalas de los ejes se marcan con números puros. Si  $P = 4.0 \text{ atm}$ , entonces  $P/\text{atm} = 4.0$ . (Si una columna en una tabla se encabeza  $10^3 P/\text{atm}$ , entonces la entrada de 5.65 en esta columna significaría que  $10^3 P/\text{atm} = 5.65$ , y el álgebra simple produce  $P = 5.65 \times 10^{-3} \text{ atm}$ .)

Se comprende la ley de Boyle al considerar la imagen de un gas consistente en un gigantesco número de moléculas que se desplazan en esencia independientes entre sí. La presión que ejerce el gas se debe a los impactos de las moléculas sobre las paredes. Una disminución del volumen causa que las moléculas golpeen las paredes más a menudo, lo que incrementa la presión. Se deducirá la ley de Boyle a partir de la imagen molecular en el capítulo 14, con base en un modelo del gas como si estuviera com-



**Figura 1.6**

Gráficas de a)  $P$  contra  $V$  y b)  $PV$  contra  $P$  para 1 mol de gas  $\text{N}_2$  a temperatura constante.

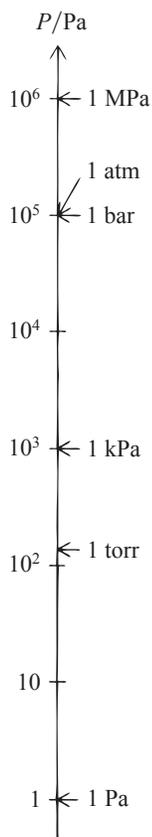


Figura 1.7

Unidades de presión. La escala es logarítmica.

puesto de partículas puntuales que no interactúan. En realidad, las moléculas de un gas ejercen fuerzas entre sí, por lo que la ley de Boyle no se cumple con exactitud. En el límite de densidad cero (alcanzada cuando la presión tiende a cero o cuando la temperatura tiende a infinito), las moléculas de gas están infinitamente alejadas unas de otras, las fuerzas entre moléculas descienden a cero y la ley de Boyle se cumple a cabalidad. Se afirma que el gas se vuelve **ideal** en el límite de densidad cero.

### Unidades de presión y volumen

De la definición  $P \equiv F/A$  [ecuación (1.1)], la presión tiene dimensiones de fuerza dividida entre área. En el sistema SI (sección 2.1), sus unidades son newtons por metro cuadrado ( $N/m^2$ ), denominados también **pascuales** (Pa):

$$1 \text{ Pa} \equiv 1 \text{ N/m}^2 \quad (1.8)^*$$

Como  $1 \text{ m}^2$  es un área grande, el pascal es una unidad de presión inconvenientemente pequeña, y se recurre con frecuencia a sus múltiplos kilopascal (kPa) y megapascal (MPa):  $1 \text{ kPa} \equiv 10^3 \text{ Pa}$  y  $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ .

Los químicos acostumburan otras unidades. Un **torr** (o  $1 \text{ mmHg}$ ) es la presión que ejerce a  $0^\circ\text{C}$  una columna de mercurio de un milímetro de altura cuando la aceleración gravitacional tiene el valor estándar  $g = 980.665 \text{ cm/s}^2$ . La fuerza descendente que ejerce el mercurio es igual a su masa  $m$  veces  $g$ . Así, una columna de mercurio de altura  $h$ , masa  $m$ , área de sección transversal  $A$ , volumen  $V$  y densidad  $\rho$  ejerce una presión  $P$  dada por

$$P = F/A = mg/A = \rho Vg/A = \rho Ahg/A = \rho gh \quad (1.9)$$

La densidad del mercurio a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  es  $13.5951 \text{ g/cm}^3$ . Si se convierte esta densidad a  $\text{kg/m}^3$  y mediante (1.9) con  $h = 1 \text{ mm}$ , se tiene

$$1 \text{ torr} = \left(13.5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right) \left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^3 (9.80665 \text{ m/s}^2)(10^{-3} \text{ m})$$

$$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 133.322 \text{ N/m}^2 = 133.322 \text{ Pa}$$

pues  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$  [ecuación (2.7)]. Una **atmósfera** (atm) se define exactamente como 760 torr:

$$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (1.10)$$

Otra unidad de presión muy común es el **bar**:

$$1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa} = 0.986923 \text{ atm} = 750.062 \text{ torr} \quad (1.11)$$

El bar es un poco menor que  $1 \text{ atm}$ . La aproximación

$$1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr} \quad (1.12)^*$$

por lo general será lo bastante exacta para los fines de este texto. Véase la figura 1.7.

Las unidades de volumen comunes son centímetros cúbicos ( $\text{cm}^3$ ), decímetros cúbicos ( $\text{dm}^3$ ), metros cúbicos ( $\text{m}^3$ ) y litros (L o l). El **litro** se define como  $1000 \text{ cm}^3$  exactos. Un litro es igual a  $10^3 \text{ cm}^3 = 10^3(10^2 \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = (10^{-1} \text{ m})^3 = 1 \text{ dm}^3$ , donde un decímetro (dm) es igual a  $0.1 \text{ m}$ .

$$1 \text{ litro} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 \quad (1.13)^*$$

### Ley de Charles

Charles (1787) y Gay-Lussac (1802) midieron la expansión térmica de gases y observaron un aumento lineal del volumen con la temperatura (medida en la escala centígrada del mercurio) a presión constante y cantidad fija de gas:

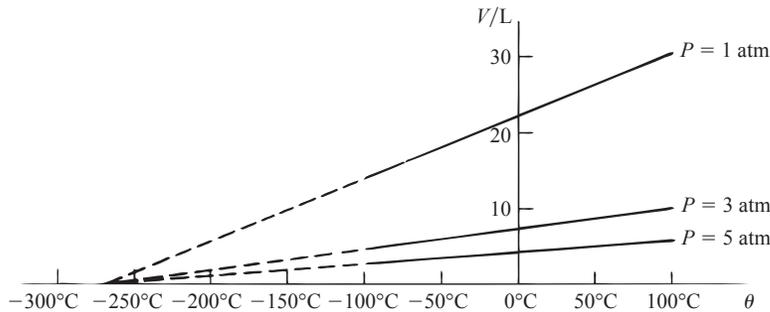
$$V = a_1 + a_2 \theta \quad \text{const. } P, m \quad (1.14)$$

donde  $a_1$  y  $a_2$  son constantes. Por ejemplo, la figura 1.8 muestra la relación observada entre  $V$  y  $\theta$  con  $28 \text{ g}$  de  $\text{N}_2$  a unas cuantas presiones. Observe la casi linealidad de las curvas, las cuales están a presiones bajas. El contenido de la ley de Charles es sólo que las expansiones térmicas de gases y de mercurio líquido son muy semejantes. La explicación molecular de la ley de Charles

radica en que un aumento de temperatura significa que las moléculas se desplazan más rápido y golpean las paredes con mayor fuerza y frecuencia. Por tanto, el volumen debe incrementarse si la presión se mantiene constante.

### La escala de temperatura absoluta de gas ideal

La ley de Charles (1.14) se cumple con mayor exactitud en el límite de presión cero; sin embargo, incluso en este límite, los gases aún muestran pequeñas desviaciones de la ecuación (1.14). Estas desviaciones se deben a pequeñas diferencias entre el comportamiento de expansión térmica de gases ideales y el de mercurio líquido, que es la base para la escala de temperatura  $\theta$ . No obstante, en el límite de presión cero, las desviaciones de la ley de Charles son las mismas con gases diferentes. En el límite de presión cero, todos los gases manifiestan el mismo comportamiento de temperatura contra volumen a presión constante.



**Figura 1.8**

Gráficas de volumen contra temperatura centígrada para 1 mol de gas  $N_2$  a presión constante.

La extrapolación de las curvas de  $V$  contra  $\theta$  de  $N_2$  a baja presión en la figura 1.8 a bajas temperaturas muestra que todas ellas intersecan el eje  $\theta$  en el mismo punto, más o menos a  $-273^\circ$  en la escala centígrada de mercurio. Además, la extrapolación de tales curvas para cualquier gas, no sólo  $N_2$ , muestra que intersecan el eje  $\theta$  en  $-273^\circ$ . A esta temperatura se predice que cualquier gas ideal tendrá volumen cero. (Desde luego, el gas se licuará antes de alcanzar esta temperatura, y la ley de Charles ya no se cumplirá.)

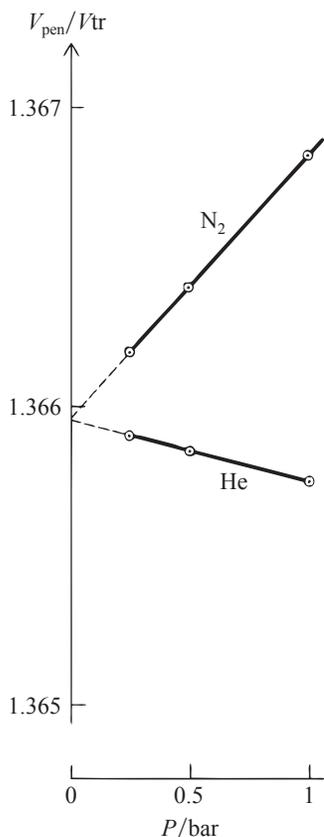
Como se señaló, todos los gases tienen el mismo comportamiento de temperatura contra volumen en el límite de presión cero. Por tanto, para obtener una escala de temperatura independiente de las propiedades de cualquier sustancia, definiremos una escala de temperatura de gas ideal  $T$  con el requerimiento de que el comportamiento de  $T$  contra  $V$  de un gas sea exactamente lineal (es decir, que cumpla exactamente la ley de Charles) en el límite de presión cero. Además, como parece probable que la temperatura a la cual se predice que un gas ideal tendrá volumen cero tenga un significado muy importante, tomaremos la ley cero de la escala de temperatura de gas ideal para que coincida con la temperatura de volumen cero. Por tanto, la **temperatura absoluta de gas ideal** se define mediante el requerimiento de que la relación  $T \equiv BV$  debe cumplirse exactamente en el límite de presión cero, donde  $B$  es una constante para una cantidad fija de gas  $P$  constante y  $V$  es el volumen del gas. Puede usarse cualquier gas.

Para completar la definición, se especifica  $B$  al escoger un punto de referencia fijo y asignar su temperatura. En 1954 se acordó internacionalmente usar el punto triple (tr) del agua como punto de referencia y definir la temperatura absoluta  $T_{tr}$  en este punto triple como exactamente 273.16 K. La K representa la unidad de la temperatura absoluta, el **kelvin**, antes llamado grado Kelvin ( $^\circ K$ ). (El *punto triple* del agua es la temperatura en que el agua líquida pura, hielo y vapor de agua están en equilibrio mutuo.) En el punto triple del agua se tiene  $273.16 \text{ K} \equiv T_{tr} = BV_{tr}$ , y  $B = (273.16 \text{ K})/V_{tr}$ , donde  $V_{tr}$  es el volumen del gas a  $T_{tr}$ . Por tanto, la ecuación  $T \equiv BV$  que define la escala de temperatura absoluta de gas ideal se convierte en

$$T \equiv (273.16 \text{ K}) \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad \text{const. } P, m \quad (1.15)$$

¿Cómo se toma el límite  $P \rightarrow 0$  en (1.15)? Se toma una cantidad fija de gas a cierta presión  $P$ , digamos, 200 torr. Este gas se pone en equilibrio térmico con el cuerpo cuya temperatura  $T$  se va a medir, manteniendo  $P$  constante en 200 torr y midiendo el volumen  $V$  del gas. El termómetro de gas se pone entonces en equilibrio térmico con una celda de triple punto de agua

**Capítulo 1**  
Termodinámica



**Figura 1.9**

Gráficas de termómetro de gas a presión constante para medir el punto de ebullición normal (pen) de  $\text{H}_2\text{O}$ . La extrapolación produce  $V_{\text{pen}}/V_{\text{tr}} = 1.36595_5$ , por lo que  $T_{\text{pen}} = 1.36595_5(273.16 \text{ K}) = 373.124 \text{ K} = 99.974^\circ\text{C}$ .

a  $273.16 \text{ K}$ , manteniendo  $P$  del gas a  $200 \text{ torr}$  y midiendo  $V_{\text{tr}}$ . Entonces se calcula el cociente  $V/V_{\text{tr}}$  con  $P = 200 \text{ torr}$ . Después se reduce la presión del gas a, digamos,  $150 \text{ torr}$ , y el volumen del gas a esta presión se mide a la temperatura  $T$  y a  $273.16 \text{ K}$ ; esto produce el cociente  $V/V_{\text{tr}}$  a  $P = 150 \text{ torr}$ . Las operaciones se repiten a presiones sucesivamente inferiores para dar cocientes adicionales  $V/V_{\text{tr}}$ . Estos cocientes se grafican después contra  $P$ , y la curva se extrapola a  $P = 0$  para producir el límite de  $V/V_{\text{tr}}$  (véase la figura 1.9). La multiplicación de este límite por  $273.16 \text{ K}$  produce entonces la temperatura absoluta de gas ideal  $T$  del cuerpo. En la práctica, es más fácil usar un termómetro de gas a volumen constante que uno a presión constante; aquí,  $V/V_{\text{tr}}$  a  $P$  constante en (1.15) se sustituye por  $P/P_{\text{tr}}$  a  $V$  constante.

La medición precisa de la temperatura de un cuerpo con un termómetro de gas ideal es tediosa, y este termómetro no es útil para el trabajo de laboratorio cotidiano. Lo que se usa en cambio es un termómetro de gas ideal para determinar valores exactos de varios puntos fijos que cubren un intervalo amplio de temperatura. Los puntos fijos son puntos triples y puntos de fusión normales de ciertas sustancias puras (por ejemplo,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Zn}$  y  $\text{Ag}$ ). Los valores especificados para estos puntos fijos, junto con fórmulas de interpolación específicas que usan termómetros de resistencia de platino para temperaturas entre los puntos fijos, constituyen la Escala Internacional de Temperaturas de 1990 (ETI-90). La escala ETI-90 está diseñada para reproducir la escala absoluta de gas ideal dentro del error experimental, y con ella se calibran termómetros de laboratorio. La ETI-90 se detalla en B. W. Mangum, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **95**, 69 (1990); Quinn, secciones 2 a 12 y apéndice II.

Como la escala de temperatura de gas ideal es independiente de las propiedades de cualquier sustancia, es superior a la escala centígrada de mercurio definida en la sección 1.3. Sin embargo, la escala de gas ideal aún depende de las propiedades límite de gases. La escala de temperatura termodinámica, definida en la sección 3.6, es independiente de las propiedades de cualquier tipo particular de materia. Por ahora se usará la escala de gas ideal.

La presente definición de la **escala Celsius  $t$**  (centígrada) es, en términos de la escala de temperatura absoluta de gas ideal  $T$ , como sigue:

$$t/^\circ\text{C} \equiv T/\text{K} - 273.15 \quad (1.16)^*$$

Para la temperatura Celsius del punto triple del agua  $t_{\text{tr}}$  se tiene  $t_{\text{tr}}/^\circ\text{C} = (273.16 \text{ K})/\text{K} - 273.15 = 0.01$ , por lo que  $t_{\text{tr}}$  es exactamente  $0.01^\circ\text{C}$ . En las presentes escalas Celsius y Kelvin, los puntos de hielo y vapor (sección 1.3) no están fijos, sino que se determinan mediante el experimento, y no hay garantía de que estos puntos estarán en  $0$  y  $100^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el valor de  $273.16 \text{ K}$  para el punto triple del agua y el número  $273.15$  en (1.16) se eligieron para dar un buen acuerdo con la antigua escala centígrada, por lo que se espera que los puntos del hielo y el vapor cambien poco respecto de sus valores anteriores. El experimento produce  $0.00009^\circ\text{C}$  con el punto de hielo, para el punto de vapor da  $99.984^\circ\text{C}$  en la escala termodinámica, y  $99.974^\circ\text{C}$  en la escala ETI-90.

Como la escala absoluta de temperatura de gas ideal se basa en las propiedades de una clase general de sustancias (gases en el límite de presión cero, donde desaparecen las fuerzas intermoleculares), se podría sospechar que esta escala tiene una importancia fundamental. Eso es cierto, y se verá en las ecuaciones (14.14) y (14.15) que la energía cinética promedio de movimiento molecular a través del espacio en un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta  $T$ . Además, la temperatura absoluta  $T$  aparece de manera simple en la ley que rige la distribución de moléculas entre niveles de energía.

De la ecuación (1.15), con  $P$  y  $m$  constantes se tiene  $V/T = V_{\text{tr}}/T_{\text{tr}}$ . Esta ecuación se cumple exactamente sólo en el límite de presión cero, pero es muy precisa en tanto la presión no sea demasiado alta. Como  $V_{\text{tr}}/T_{\text{tr}}$  es una constante para una cantidad fija de gas a  $P$  fija, se tiene

$$V/T = K \quad \text{const. } P, m$$

donde  $K$  es una constante. Ésta es la ley de Charles. Sin embargo, en términos lógicos, esta ecuación no es una ley de la naturaleza sino que sólo engloba la *definición* de la escala de temperatura absoluta de gas ideal  $T$ . Después de definir la escala de temperatura termodinámica, veremos otra vez  $V/T = K$  como una ley de la naturaleza.

## La ecuación general de gas ideal

Las leyes de Boyle y Charles se aplican cuando se mantienen fijas  $T$  y  $m$  o  $P$  y  $m$ . Ahora considere un cambio más general en el estado de un gas ideal, en el cual cambian la presión, el volumen y la temperatura, de  $P_1, V_1, T_1$  a  $P_2, V_2, T_2$ , con  $m$  invariable. Para aplicar las leyes de Boyle y Charles, considere que este proceso se efectúa en dos pasos:

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{a)} P_2, V_a, T_1 \xrightarrow{b)} P_2, V_2, T_2$$

Puesto que  $T$  y  $m$  son constantes en el paso  $a$ ), se aplica la ley de Boyle y  $P_1 V_1 = k = P_2 V_a$ ; por ende,  $V_a = P_1 V_1 / P_2$ . La aplicación de la ley de Charles para el paso  $b$ ) produce  $V_a / T_1 = P_2 T_2$ . La sustitución de  $V_a = P_1 V_1 / P_2$  en esta ocasión produce  $P_1 V_1 / P_2 T_1 = V_2 / T_2$ , y

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \quad \text{const. } m, \text{ gas ideal} \quad (1.17)$$

¿Qué sucede si se varía la masa  $m$  de un gas ideal mientras se mantienen  $P$  y  $T$  constantes? El volumen es una cantidad extensiva, por lo que  $V$  es directamente proporcional a  $m$  en cualquier sistema de una fase y un componente con  $T$  y  $P$  constantes. Así,  $V/m$  es constante con  $T$  y  $P$  constantes. Al combinar esto con la constancia de  $PV/T$  a  $m$  constante, se observa con rapidez (problema 1.24) que  $PV/mT$  permanece constante con cualquier variación en  $P, V, T$  y  $m$  de cualquier gas ideal puro:  $PV/mT = c$ , donde  $c$  es una constante. No hay razón para que  $c$  sea la misma con diferentes gases ideales, y de hecho no lo es. Para obtener una forma de la ley de gas ideal con la misma constante para todo gas ideal, se necesita otra observación experimental.

En 1808, Gay-Lussac advirtió que los cocientes de volúmenes de gases que reaccionan entre sí implican pequeños números enteros cuando estos volúmenes se miden a la misma temperatura y presión. Por ejemplo, se ve que dos litros de gas hidrógeno reaccionan con un litro de gas oxígeno para crear agua. Esta reacción es  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , por lo que el número de moléculas de hidrógeno que reaccionan es el doble del número de moléculas de oxígeno que reaccionan. Así, los dos litros de hidrógeno deben contener el doble de número de moléculas que las que contiene un litro de oxígeno y, en consecuencia, un litro de hidrógeno tendrá el mismo número de moléculas que un litro de oxígeno a la misma temperatura y presión. Se obtiene el mismo resultado con otras reacciones en la fase de gas. Se concluye que iguales volúmenes de diferentes gases a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas. Avogadro reconoció primero esta idea en 1811. (La ley de Gay-Lussac de la combinación de volúmenes y la hipótesis de Avogadro son estrictamente ciertas para gases reales sólo en el límite  $P \rightarrow 0$ .) Como el número de moléculas es proporcional al número de moles, la hipótesis de Avogadro establece que iguales volúmenes de gases diferentes a las mismas  $T$  y  $P$  tienen igual número de moles.

Como la masa de un gas puro es proporcional al número de moles, la ley de gas ideal  $PV/mT = c$  puede reformularse como  $PV/nT = R$  o  $n = PV/RT$ , donde  $n$  es el número de moles de gas y  $R$  es alguna otra constante. La hipótesis de Avogadro afirma que si  $P, V$  y  $T$  son las mismas para dos gases diferentes, entonces  $n$  debe ser la misma. Pero esto es válido sólo si  $R$  tiene el mismo valor para todo gas.  $R$  es, por tanto, una constante universal, denominada **constante de gas**. La forma final de la ley de gas ideal es

$$PV = nRT \quad \text{gas ideal} \quad (1.18)*$$

La ecuación (1.18) incorpora la ley de Boyle, la ley de Charles (con más precisión, la definición de  $T$ ) y la hipótesis de Avogadro.

Un **gas ideal** es un gas que cumple que  $PV = nRT$ . Los gases reales obedecen esta ley sólo en el límite de densidad cero, donde las fuerzas intermoleculares son insignificantes.

Con  $M \equiv m/n$  [ecuación (1.4)] para introducir la masa molar  $M$  del gas, la ley de gas ideal se escribe como

$$PV = mRT/M \quad \text{gas ideal}$$

Esta forma permite encontrar el peso molecular de un gas al medir el volumen ocupado por una masa conocida con  $T$  y  $P$  conocidas. Para resultados precisos, se realiza una serie de mediciones con diferentes presiones y se extrapolan los resultados a presión cero (véase el problema 1.21). La ley de gas ideal también se escribe en términos de densidad  $\rho = m/V$  como

$$P = \rho RT/M \quad \text{gas ideal}$$

La única forma que vale la pena recordar es  $PV = nRT$ , pues todas las demás se derivan con facilidad de ella.

La constante de gas  $R$  se evalúa al tomar un número conocido de moles de algún gas mantenido a una temperatura conocida y efectuar una serie de mediciones de presión-volumen con presiones sucesivamente inferiores. La evaluación del límite de presión cero de  $PV/nT$  produce entonces  $R$  (problema 1.20). El resultado experimental es

$$R = 82.06 \text{ (cm}^3 \text{ atm)/(mol K)} \quad (1.19)^*$$

Como  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$  [ecuación (1.10)], se tiene  $1 \text{ cm}^3 \text{ atm} = (10^{-2} \text{ m})^3 \times 101325 \text{ N/m}^2 = 0.101325 \text{ m}^3 \text{ N/m}^2 = 0.101325 \text{ J}$ . [Un newton-metro = un joule (J); véase la sección 2.1.] En consecuencia,  $R = 82.06 \times 0.101325 \text{ J/(mol K)}$ , o

$$R = 8.314_5 \text{ J/(mol K)} = 8.314_5 \text{ (m}^3 \text{ Pa)/(mol K)} \quad (1.20)^*$$

Con  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$  y  $1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr}$ , se encuentra de (1.19) que  $R = 83.14_5 \text{ (cm}^3 \text{ bar)/(mol K)}$ . Con  $1 \text{ caloría (cal)} = 4.184 \text{ J}$  [ecuación (2.44)], se llega a

$$R = 1.987 \text{ cal/(mol K)} \quad (1.21)^*$$

En la parte final del libro se enlistan los valores exactos de las constantes físicas.

### Mezclas de gas ideal

Hasta ahora, se ha considerado sólo un gas ideal puro. En 1810, Dalton observó que la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si se colocara solo en el recipiente. (Esta ley es precisa sólo en el límite de presión cero.) Si  $n_1$  moles del gas 1 se colocan solos en el recipiente, esto ejercería una presión  $n_1RT/V$  (donde se asume que la presión es lo bastante baja para que el gas se comporte en esencial de manera ideal). La ley de Dalton afirma que la presión en la mezcla de gas es  $P = n_1RT/V + n_2RT/V + \dots = (n_1 + n_2 + \dots)RT/V = n_{\text{tot}}RT/V$ , por lo que

$$PV = n_{\text{tot}}RT \quad \text{mezcla de gas ideal} \quad (1.22)^*$$

La ley de Dalton tiene sentido a partir de la imagen molecular de los gases. Las moléculas de gas ideal no interactúan entre sí, por lo que la presencia de los gases 2, 3, . . . no tiene efecto en el gas 1, y su contribución a la presión es la misma que si sólo él estuviera presente. Cada gas actúa de manera independiente, y la presión es la suma de contribuciones individuales. En gases reales, las interacciones intermoleculares en una mezcla difieren de aquellas en un gas puro, y la ley de Dalton no se cumple con exactitud.

La **presión parcial**  $P_i$  del gas  $i$  en una mezcla de gases (ideales o no ideales) se define como

$$P_i \equiv x_i P \quad \text{mezcla de gas} \quad (1.23)^*$$

donde  $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$  es la fracción molar de  $i$  en la mezcla y  $P$  es la presión de la mezcla. Para una mezcla de gas ideal,  $P_i = x_i P = (n_i/n_{\text{tot}})(n_{\text{tot}}RT/V)$  y

$$P_i = n_i RT/V \quad \text{mezcla de gas ideal} \quad (1.24)^*$$

La cantidad  $n_i RT/V$  es la presión que el gas  $i$  de la mezcla ejercería si sólo él estuviera en el recipiente. Sin embargo, para una mezcla de gas no ideal, la presión parcial  $P_i$  como se define por medio de (1.23) no es necesariamente igual a la presión que el gas  $i$  ejercería si estuviera solo.

### EJEMPLO 1.1 Densidad de un gas ideal

Determine la densidad del gas  $F_2$  a  $20.0^\circ\text{C}$  y  $188 \text{ torr}$ .

La incógnita es la densidad  $\rho$ , y a menudo es buena idea empezar por escribir la definición de lo que se quiere encontrar:  $\rho \equiv m/V$ . No se dan  $m$  ni  $V$ , por lo que se busca relacionar estas cantidades con la información proporcionada. El sistema es un gas a una presión relativamente baja, y es una buena aproximación tratarlo como gas ideal. Para un gas ideal se sabe que  $V = nRT/P$ . La sustitución de  $V = nRT/P$  en  $\rho = m/V$  produce  $\rho = mP/nRT$ . En esta expresión para  $\rho$  se conocen  $P$  y  $T$ , pero no  $m$  o  $n$ . Sin embargo,

se reconoce que el cociente  $m/n$  es la masa por mol, es decir, la masa molar  $M$ . Así,  $\rho = MP/RT$ . Esta expresión tiene sólo cantidades conocidas, por lo que es posible sustituir los números. El peso molecular de  $F_2$  es 38.0 y su masa molar  $M = 38.0$  g/mol. La temperatura absoluta es  $T = 20.0^\circ + 273.15^\circ = 293.2$  K. Como se conoce un valor de  $R$  que implica atmósferas, se convierte  $P$  a atmósferas:  $P = (188 \text{ torr}) (1 \text{ atm}/760 \text{ torr}) = 0.247$  atm. Entonces

$$\rho = \frac{MP}{RT} = \frac{(38.0 \text{ g mol}^{-1})(0.247 \text{ atm})}{(82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.2 \text{ K})} = 3.90 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

Advierta que se cancelan las unidades de temperatura, presión y cantidad de sustancia (moles). El hecho de terminar con unidades de gramo por centímetro cúbico, correctas para la densidad, representa una verificación del cálculo. *Es muy recomendable escribir las unidades de toda cantidad física cuando se efectúan los cálculos.*

### Ejercicio

Determine la masa molar de un gas cuya densidad es 1.80 g/L a 25.0°C y 880 torr. (Respuesta: 38.0 g/mol.)

## 1.6 CÁLCULO DIFERENCIAL

La físicoquímica emplea el cálculo con mucha frecuencia. Por tanto, se presentan algunas ideas del cálculo diferencial. (En la novela *Arrowsmith*, Max Gottlieb le pregunta a Martin Arrowsmith: “¿Cómo puedes conocer la físicoquímica sin muchas matemáticas?”)

### Funciones y límites

Decir que la variable  $y$  es una **función** de la variable  $x$  significa que para cualquier valor dado de  $x$  hay un valor especificado de  $y$ ; se escribe  $y = f(x)$ . Por ejemplo, el área del círculo es una función de su radio  $r$ , pues el área se calcula a partir de  $r$  mediante la expresión  $\pi r^2$ . La variable  $x$  se denomina *variable independiente* o *argumento* de la función  $f$ , y  $y$  es la *variable dependiente*. Como es posible despejar  $x$  en términos de  $y$  para obtener  $x = g(y)$ , es cuestión de conveniencia elegir la variable independiente. En vez de  $y = f(x)$ , a menudo se escribe  $y = y(x)$ .

Decir que el **límite** de la función  $f(x)$  cuando  $x$  se aproxima al valor  $a$  es igual a  $c$  [lo cual se escribe como  $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = c$ ] significa que para todos los valores de  $x$  lo bastante cercanos a  $a$  (pero *no* necesariamente iguales a  $a$ ), la diferencia entre  $f(x)$  y  $c$  puede reducirse tanto como se quiera. Por ejemplo, suponga que se desea el límite de  $(\sin x)/x$  cuando  $x$  tiende a cero. Observe que  $(\sin x)/x$  es indefinido en  $x = 0$ , pues  $0/0$  es indefinido. Sin embargo, esto no importa para determinar el límite. Para encontrar el límite, calculamos los siguientes valores de  $(\sin x)/x$ , donde  $x$  está en radianes: 0.99833 para  $x = \pm 0.1$ , 0.99958 para  $x = \pm 0.05$ , 0.99998 para  $x = \pm 0.01$ , etc. Por tanto,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

Desde luego, no es una demostración rigurosa. Advierta la semejanza de tomar el límite cuando  $P \rightarrow 0$  en la ecuación (1.15); en este límite tanto  $V$  como  $V_{\text{ir}}$  se vuelven infinitos cuando  $P$  tiende a cero, pero el límite tiene un valor bien definido aunque  $\infty/\infty$  sea indefinido.

### Pendiente

La **pendiente** de una gráfica de línea recta, donde  $y$  se grafica sobre el eje vertical y  $x$  en el horizontal, se define como  $(y_2 - y_1)/(x_2 - x_1) = \Delta y/\Delta x$ , donde  $(x_1, y_1)$  y  $(x_2, y_2)$  son las coordenadas de cualesquiera dos puntos sobre la gráfica, y  $\Delta$  (delta mayúscula) denota el cambio en una variable. Si se escribe la ecuación de la línea recta en la forma  $y = mx + b$ , se colige de esta definición que la pendiente de la recta es igual a  $m$ . La **ordenada al origen** de la recta sobre el eje  $x$  es igual a  $b$ , porque  $y = b$  cuando  $x = 0$ .

La **pendiente** de cualquier curva en algún punto  $P$  se define como la pendiente de la tangente de la línea recta a la curva en  $P$ . Se ilustra un ejemplo de la determinación de una pendiente en la figura 9.3. Los estudiantes a veces cometen errores cuando determinan la pendiente porque evalúan  $\Delta y/\Delta x$  al contar cuadros sobre el papel de graficación, y olvidan que la escala del eje  $y$  suele diferir de la que corresponde al eje  $x$  en las aplicaciones físicas.

En fisicoquímica, a menudo se desea definir nuevas variables para convertir una ecuación a la forma de una línea recta. Después se grafican los datos experimentales con las nuevas variables y se usa la pendiente o la ordenada al origen de la recta para determinar alguna cantidad.

## EJEMPLO 1.2 Convertir una ecuación a forma lineal

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (16.16) el coeficiente de velocidad de cambio  $k$  de una reacción química varía con la temperatura absoluta de acuerdo con la ecuación  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , donde  $A$  y  $E_a$  son constantes y  $R$  es la constante de gas. Suponga que se tienen valores medidos de  $k$  a diferentes temperaturas. Transforme la ecuación de Arrhenius a la forma de la ecuación de una línea recta cuya pendiente y ordenada al origen permitirán determinar  $A$  y  $E_a$ .

La variable  $T$  aparece como parte de un exponente. Al tomar los logaritmos de ambos lados se elimina la exponencial. Tomamos el logaritmo natural de cada lado de  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , se obtienen  $\ln k = \ln(Ae^{-E_a/RT}) = \ln A + \ln(e^{-E_a/RT}) = \ln A - E_a/RT$ , donde se usó la ecuación (1.67). Para convertir la ecuación  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  a una forma de línea recta, se definen nuevas variables en términos de las variables originales  $k$  y  $T$  como sigue:  $y \equiv \ln k$  y  $x \equiv 1/T$ . Esto produce  $y = (-E_a/R)x + \ln A$ . La comparación con  $y = mx + b$  muestra que una gráfica de  $\ln k$  sobre el eje  $y$  contra  $1/T$  sobre el eje  $x$  tendrá pendiente  $-E_a/R$  y ordenada al origen  $\ln A$ . A partir de la pendiente y la ordenada al origen de tal gráfica, se calculan  $E_a$  y  $A$ .

### Ejercicio

Los  $n$  moles de gas absorbidos divididos entre la masa  $m$  de un absorbente sólido a menudo varían con la presión del gas  $P$  de acuerdo con  $n/m = aP/(1 + bP)$ , donde  $a$  y  $b$  son constantes. Convierta esta ecuación a una forma de línea recta, y enuncie respecto de qué debe graficarse, y cómo se relacionan la pendiente y la ordenada al origen con  $a$  y  $b$ . (Sugerencia: Tome el recíproco de cada lado.)

### Derivadas

Sea  $y = f(x)$ . Deje que la variable independiente cambie su valor de  $x$  a  $x + h$ ; esto cambiará  $y$  de  $f(x)$  a  $f(x + h)$ . La tasa promedio de cambio de  $y$  con  $x$  sobre este intervalo es igual al cambio en  $y$  y dividido entre el cambio en  $x$  y corresponde a

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

La tasa de cambio *instantánea* de  $y$  con  $x$  es el límite con esta tasa de cambio promedio tomada cuando el cambio en  $x$  tiende a cero. La tasa instantánea de cambio se denomina **derivada** de la función  $f$ , y su símbolo es  $f'$ :

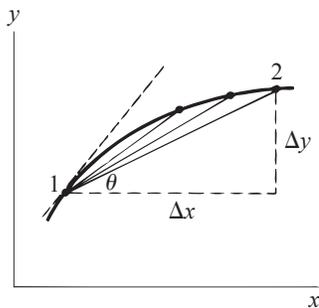
$$f'(x) \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (1.25)^*$$

La figura 1.10 muestra que *la derivada de la función  $y = f(x)$  en un punto dado es igual a la pendiente de la curva de  $y$  contra  $x$  en ese punto.*

Como ejemplo sencillo, sea  $y = x^2$ . Entonces,

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(x+h)^2 - x^2}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{2xh + h^2}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} (2x + h) = 2x$$

La derivada de  $x^2$  es  $2x$ .



**Figura 1.10**

Cuando el punto 2 se aproxima al punto 1, la cantidad  $\Delta y/\Delta x = \tan \theta$  se acerca a la pendiente de la tangente a la curva en el punto 1.

Se dice que una función que presente un salto repentino en valor en un cierto punto es **discontinua** en ese punto. En la figura 1.11a) se muestra un ejemplo. Considere la función  $y = |x|$ , cuya gráfica se presenta en la figura 1.11b). Esta función no tiene saltos de valor en ninguna parte y por ello es **continua** en todos lados. Sin embargo, la pendiente de la curva cambia de manera repentina en  $x = 0$ . Por tanto, la derivada  $y'$  es discontinua en este punto; para  $x$  negativa la función  $y$  es igual a  $-x$  y  $y'$  es igual a  $-1$ , en tanto que con  $x$  positiva la función  $y$  es igual a  $x$  y  $y'$  es igual a  $+1$ .

Puesto que  $f'(x)$  se define como el límite de  $\Delta y/\Delta x$  cuando  $\Delta x$  tiende a cero, se sabe que, para cambios pequeños en  $x$  y  $y$ , la derivada  $f'(x)$  será aproximadamente igual a  $\Delta y/\Delta x$ . Así,  $\Delta y \approx f'(x) \Delta x$  para  $\Delta x$  pequeña. Esta ecuación adquiere cada vez más exactitud conforme  $\Delta x$  se reduce. Es posible imaginar un cambio infinitesimalmente pequeño en  $x$ , cuyo símbolo es  $dx$ . Al denotar el correspondiente cambio infinitesimalmente pequeño en  $y$  con  $dy$ , tenemos  $dy = f'(x) dx$ , o

$$dy = y'(x) dx \quad (1.26)^*$$

Las cantidades  $dy$  y  $dx$  se denominan **diferenciales**. La ecuación (1.26) produce la notación alternativa  $dy/dx$  para una derivada. En realidad, la definición matemática rigurosa de  $dx$  y  $dy$  no requiere que estas cantidades sean infinitesimalmente pequeñas; en cambio, pueden ser de cualquier magnitud. (Consulte cualquier texto de cálculo.) Sin embargo, en las aplicaciones del cálculo a la termodinámica, siempre se debe partir de  $dy$  y  $dx$  como cambios infinitesimales.

Sean  $a$  y  $n$  constantes, y  $u$  y  $v$ , funciones de  $x$ ;  $u = u(x)$  y  $v = v(x)$ . Con la definición (1.25) se encuentran las siguientes derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dx} &= 0, & \frac{d(au)}{dx} &= a \frac{du}{dx}, & \frac{d(x^n)}{dx} &= nx^{n-1}, & \frac{d(e^{ax})}{dx} &= ae^{ax} \\ \frac{d \ln ax}{dx} &= \frac{1}{x}, & \frac{d \sin ax}{dx} &= a \cos ax, & \frac{d \cos ax}{dx} &= -a \sin ax \\ \frac{d(u+v)}{dx} &= \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}, & \frac{d(uv)}{dx} &= u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx} \\ \frac{d(u/v)}{dx} &= \frac{d(uv^{-1})}{dx} = -uv^{-2} \frac{dv}{dx} + v^{-1} \frac{du}{dx} \end{aligned} \quad (1.27)^*$$

La regla de la cadena es común para encontrar derivadas. Sea  $z$  una función de  $x$ , donde  $x$  es una función de  $r$ ;  $z = z(x)$ , donde  $x = x(r)$ . Entonces  $z$  se expresa como función de  $r$ ;  $z = z(x) = z[x(r)] = g(r)$ , donde  $g$  es alguna función. La *regla de la cadena* establece que  $dz/dr = (dz/dx)(dx/dr)$ . Por ejemplo, suponga que deseamos  $(d/dr)$  sen  $3r^2$ . Sea  $z = \text{sen } x$  y  $x = 3r^2$ . Entonces  $z = \text{sen } 3r^2$ , y la regla de la cadena produce  $dz/dr = (\cos x)(6r) = 6r \cos 3r^2$ .

En las ecuaciones (1.26) y (1.27) se generan las siguientes fórmulas para diferenciales:

$$\begin{aligned} d(x^n) &= nx^{n-1} dx, & d(e^{ax}) &= e^{ax} dx \\ d(au) &= a du, & d(u+v) &= du + dv, & d(uv) &= u dv + v du \end{aligned} \quad (1.28)^*$$

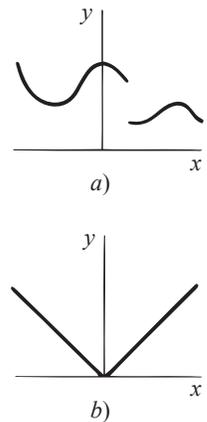
A menudo se quiere encontrar el máximo o mínimo de alguna función  $y(x)$ . Para una función de una derivada continua, la pendiente de la curva es cero en un punto máximo o mínimo (figura 1.12). Por consiguiente, para localizar un extremo, se buscan los puntos donde  $dy/dx = 0$ .

La función  $dy/dx$  es la primera derivada de  $y$ . La **segunda derivada**  $d^2y/dx^2$  se define como derivada de la primera derivada:  $d^2y/dx^2 \equiv d(dy/dx)/dx$ .

### Derivadas parciales

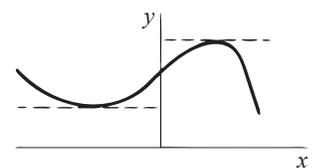
En termodinámica por lo general se trata con funciones de dos o más variables. Sea  $z$  una función de  $x$  y  $y$ ;  $z = f(x, y)$ . Definimos la **derivada parcial** de  $z$  respecto de  $x$  como

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (1.29)$$



**Figura 1.11**

- a) Una función discontinua.  
b) La función  $y = |x|$ .



**Figura 1.12**

Tangente horizontal en los puntos máximo y mínimo.

Esta definición es análoga a la definición (1.25) de la derivada ordinaria, en que si  $y$  fuera una constante en vez de una variable, la derivada parcial  $(\partial z/\partial x)_y$ , se convertiría sólo en la derivada ordinaria  $dz/dx$ . La variable que se mantiene constante en una derivada parcial a menudo se omite, y  $(\partial z/\partial x)_y$  se escribe simplemente  $\partial z/\partial x$ . En termodinámica hay muchas variables posibles, y para evitar confusión es esencial mostrar las variables que se mantienen constantes en una derivada parcial. La derivada parcial de  $z$  respecto de  $y$  con  $x$  constante se define de igual modo que (1.29):

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

Quizá haya más de dos variables independientes. Por ejemplo, sea  $z = g(w, x, y)$ . La derivada parcial de  $z$  respecto de  $x$  con  $w$  y  $y$  constantes es

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_x \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{g(w, x + \Delta x, y) - g(w, x, y)}{\Delta x}$$

¿Cómo se determinan las derivadas parciales? Para encontrar  $(\partial z/\partial x)_y$  tomamos la derivada ordinaria de  $z$  respecto de  $x$  mientras se considera  $y$  una constante. Por ejemplo, si  $z = x^2y^3 + e^{yx}$ , entonces  $(\partial z/\partial x)_y = 2xy^3 + ye^{yx}$ ; asimismo,  $(\partial z/\partial y)_x = 3x^2y^2 + xe^{yx}$ .

Sea  $z = f(x, y)$ . Suponga que  $x$  cambia en una cantidad infinitesimal  $dx$  mientras  $y$  se mantiene constante. ¿Cuál es el cambio infinitesimal  $dz$  en  $z$  resultado de un cambio infinitesimal en  $x$ ? Si  $z$  fuera una función sólo de  $x$ , entonces [ecuación (1.26)] se tendría  $dz = (dz/dx) dx$ . Como  $z$  depende también de  $y$ , el cambio infinitesimal en  $z$  con  $y$  constante está dado por una ecuación análoga  $dz = (\partial z/\partial x)_y dx$ . De igual modo, si  $y$  fuera a experimentar un cambio infinitesimal  $dy$  mientras  $x$  se mantiene constante, se tendría  $dz = (\partial z/\partial y)_x dy$ . Si ahora tanto  $x$  como  $y$  experimentan cambios infinitesimales, el cambio infinitesimal en  $z$  es la suma de los cambios infinitesimales debidos a  $dx$  y  $dy$ :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.30)^*$$

En esta ecuación,  $dz$  recibe el nombre de **diferencial total** de  $z(x, y)$ . La ecuación (1.30) es frecuente en termodinámica. Para la diferencial total de una función de más de dos variables se cumple una ecuación análoga. Por ejemplo, si  $z = z(r, s, t)$ , entonces

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{s,t} dr + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{r,t} ds + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{r,s} dt$$

De (1.30) se derivan tres identidades de derivada parciales útiles. Para un proceso infinitesimal en el cual  $y$  no cambia, el cambio infinitesimal  $dy$  es 0, y (1.30) se convierte en

$$dz_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_y \quad (1.31)$$

donde los subíndices  $y$  en  $dz$  y  $dx$  indican que estos cambios infinitesimales ocurren con  $y$  constante. La división entre  $dz_y$  produce

$$1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{dz_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

pues, a partir de la definición de la derivada parcial, el cociente de infinitesimales  $dx_y/dz_y$  es igual a  $(\partial x/\partial z)_y$ . Por tanto,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{(\partial x/\partial z)_y} \quad (1.32)^*$$

Observe que la misma variable,  $y$ , se mantiene constante en ambas derivadas parciales en (1.32). Cuando  $y$  se mantiene constante, sólo hay dos variables,  $x$  y  $z$ , y tal vez recuerde que  $dz/dx = 1/(dx/dz)$ .

Para un proceso infinitesimal en el cual  $z$  se mantiene constante, la ecuación (1.30) se convierte en

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy_z \quad (1.33)$$

Al dividir entre  $dy_z$  y reconocer que  $dx_z/dy_z$  es igual a  $(\partial x/\partial y)_z$ , se obtiene

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{1}{(\partial y/\partial z)_x}$$

donde se usó (1.32) con  $x$  y  $y$  intercambiadas. La multiplicación por  $(\partial y/\partial z)_x$  produce

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (1.34)^*$$

La ecuación (1.34) se ve intimidante, pero en realidad es fácil de recordar debido al patrón simple de variables:  $\partial x/\partial y$ ,  $\partial y/\partial z$ ,  $\partial z/\partial x$ ; la variable que se mantiene constante en cada derivada parcial es la única que no aparece en esa derivada.

En ocasiones, los estudiantes se preguntan por qué no se cancelan las  $\partial y$ ,  $\partial z$  y  $\partial x$  en (1.34) para dar  $+1$  en vez de  $-1$ . Se pueden cancelar las  $\partial y$ , etc., sólo cuando se mantiene constante la misma variable en cada derivada parcial. El cambio infinitesimal  $dy_z$  en  $y$  con  $z$  mantenida constante mientras  $x$  varía no es el mismo que el cambio infinitesimal  $dy_x$  en  $y$  con  $x$  mantenida constante mientras  $z$  varía. [Note que (1.32) puede escribirse como  $(\partial z/\partial x)_y(\partial x/\partial z)_y = 1$ ; aquí ocurre la cancelación.]

Por último, sea  $dy$  en (1.30) cero de modo que se cumple (1.31). Sea  $u$  alguna otra variable. La división de (1.31) entre  $du_y$  produce

$$\frac{dz_y}{du_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx_y}{du_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \quad (1.35)^*$$

Las  $\partial x$  en (1.35) pueden cancelarse porque se mantiene constante la misma variable en cada derivada parcial.

Una función de dos variables independientes  $z(x, y)$  tiene las siguientes cuatro segundas derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_y, \quad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_x$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

Siempre que  $\partial^2 z/(\partial x \partial y)$  y  $\partial^2 z/(\partial y \partial x)$  sean continuas, como es por lo general cierto en las aplicaciones de física, puede mostrarse que son iguales (consulte cualquier texto de cálculo):

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (1.36)^*$$

El orden de la diferenciación parcial no tiene importancia.

Las fracciones algunas veces se escriben con una línea inclinada. La convención es que

$$a/bc + d \equiv \frac{a}{bc} + d$$

## 1.7 ECUACIONES DE ESTADO

El experimento por lo general muestra el estado termodinámico de un sistema homogéneo con una composición fija por especificar cuando se especifican las dos variables  $P$  y  $T$ . Si el estado termodinámico está especificado, esto significa que el volumen  $V$  del sistema lo está también. Dados los valores de  $P$  y  $T$  de un sistema de composición fija, el valor de  $V$  está determinado. Pero esto es exactamente lo que se quiere decir mediante el enunciado de que  $V$  es una función de  $P$  y  $T$ . En consecuencia,  $V = u(P, T)$ , donde  $u$  es una función que depende de la naturaleza del sistema. Si se elimina la restricción de la composición fija, el estado del sistema dependerá de su composición, así como de  $P$  y  $T$ . Se tiene entonces

$$V = f(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (1.37)$$

donde  $n_1, n_2, \dots$  son los números de moles de las sustancias 1, 2,  $\dots$  en el sistema homogéneo y  $f$  es alguna función. Esta relación entre  $P, T, n_1, n_2, \dots$  y  $V$  se denomina **ecuación de estado volumétrica**, o, más simplemente, **ecuación de estado**. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado.

Para un sistema de una fase compuesto de  $n$  moles de una sustancia pura individual, la ecuación de estado (1.37) se vuelve  $V = f(P, T, n)$ , donde la función  $f$  depende de la naturaleza del sistema;  $f$  para agua líquida difiere para hielo y de  $f$  para benceno líquido. Desde luego, puede resolverse la situación de estado para  $P$  o para  $T$  para obtener la forma alternativa  $P = g(V, T, n)$  o  $T = h(P, V, n)$ , donde  $g$  y  $h$  son ciertas funciones. Las leyes de la termodinámica son generales y no pueden usarse para deducir ecuaciones de estado en sistemas particulares. Las ecuaciones de estado deben determinarse experimentalmente. También se puede usar la mecánica estadística para deducir una ecuación de estado aproximada a partir de alguna forma asumida de las interacciones moleculares en el sistema.

Un ejemplo de una ecuación de estado es  $PV = nRT$ , la ecuación de estado de un gas ideal. En realidad, ningún gas obedece esta ecuación de estado.

El volumen de un sistema de una fase y un componente es claramente proporcional al número de moles  $n$  presentes a cualesquiera  $T$  y  $P$  dadas. Por tanto, la ecuación de estado para cualquier sistema puro de una fase se escribe en la forma

$$V = nk(T, P)$$

donde la función  $k$  depende de la sustancia que se considere. Como por lo general se trata con sistemas cerrados ( $n$  fija) es conveniente eliminar  $n$  y escribir la ecuación de estado sólo con variables intensivas. Para este fin, se define el **volumen molar**  $V_m$  de cualquier sistema puro de una fase como el volumen por mol:

$$V_m \equiv V/n \quad (1.38)*$$

$V_m$  es una función de  $T$  y  $P$ ;  $V_m = k(T, P)$ . Para un gas ideal,  $V_m = RT/P$ . El subíndice  $m$  en  $V_m$  algunas veces se omite cuando es claro que se quiere dar a entender volumen molar. (Otro símbolo muy común de  $V_m$  es  $\bar{V}$ .)

Para cualquier propiedad extensiva de un sistema puro de una fase, puede definirse una cantidad molar correspondiente. Por ejemplo, la masa molar de una sustancia es  $m/n$  [ecuación (1.4)].

¿Qué pasa con las ecuaciones de estado de gases reales? Se verá en el capítulo 14 que ignorar las fuerzas entre moléculas lleva a la ecuación de estado de gas ideal  $PV = nRT$ . En realidad, las moléculas se atraen en un principio entre sí cuando se aproximan y después se repelen cuando chocan. Para permitir las fuerzas intermoleculares, Van der Waals en 1873 modificó la ecuación de gas ideal para producir la **ecuación de Van der Waals**

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.39)$$

Cada gas tiene sus propios valores  $a$  y  $b$ . La determinación de  $a$  y  $b$  a partir de datos experimentales se analiza en la sección 8.4, donde se enlistan algunos valores de  $a$  y  $b$ . La sustracción de  $nb$  de  $V$  corrige la repulsión intermolecular. Debido a esta repulsión, el volumen disponible para

las moléculas de gas es menor para el volumen  $V$  del recipiente. La constante  $b$  es aproximadamente el volumen de un mol de las propias moléculas de gas. (En un líquido, las moléculas están muy cercanas entre sí, por lo que  $b$  es casi la misma que el volumen molar del líquido.) El término  $an^2/V^2$  permite la atracción intermolecular. Estas atracciones tienden a ser menores a la presión ejercida por el gas [dada por la ecuación de Van der Waals como  $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$ ] que las predichas por la ecuación del gas ideal. El parámetro  $a$  es una medida de la intensidad de la atracción molecular;  $b$  es una medida del tamaño molecular.

En la mayoría de los líquidos y sólidos en temperaturas y presiones ordinarias, una ecuación de estado aproximada es

$$V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT \quad (1.40)$$

donde  $c_1, \dots, c_5$  son constantes positivas que deben evaluarse fijando la  $V_m$  observada contra los datos de  $T$  y  $P$ . El término  $c_1$  es mucho más grande que cada uno de los demás, por lo que  $V_m$  del líquido sólido cambia sólo de manera lenta con  $T$  y  $P$ . En la mayor parte del trabajo con sólidos o líquidos, la presión permanece cercana a 1 atm. En este caso, los términos que implican  $P$  pueden ignorarse para dar  $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2$ . Esta ecuación a menudo se escribe en forma  $V_m = V_{m,0}(1 + At + Bt^2)$ , donde  $V_{m,0}$  es el volumen molar a  $0^\circ\text{C}$  y  $t$  es la temperatura Celsius. Los valores de las constantes  $A$  y  $B$  se tabulan en manuales. Los términos  $c_2T + c_3T^2$  en (1.40) indican que  $V_m$  suele aumentar cuando  $T$  aumenta. Los términos  $-c_4P - c_5PT$  indican que  $V_m$  disminuye cuando  $P$  aumenta.

En un sistema puro y cerrado de una fase, la ecuación de estado del sistema se escribe en la forma  $V_m = k(T, P)$ . Es posible trazar una gráfica tridimensional de la ecuación de estado al graficar  $P$ ,  $T$  y  $V_m$  sobre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Cada estado posible del sistema produce un punto en el espacio, y el lugar geométrico de todos estos puntos produce una superficie cuya ecuación es la ecuación de estado. En la figura 1.13 se ve la superficie de la ecuación de estado de un gas ideal.

Si se mantiene constante una de las tres variables, es posible elaborar una gráfica bidimensional. Por ejemplo, si se mantiene  $T$  constante en el valor  $T_1$ , se tiene  $PV_m = RT_1$  como la ecuación de estado de un gas ideal. Una ecuación de la forma  $xy = \text{constante}$  produce una hipérbola cuando se grafica. Al elegir otros valores de  $T$  se obtiene una serie de hipérbolas (figura 1.6a). Las líneas de temperatura constante se denominan **isotermas**, y un proceso con temperatura constante recibe el nombre de **proceso isotérmico**. También se puede mantener constantes  $P$  o  $V_m$  y graficar **isobaras** ( $P$  constante) o **isocoras** ( $V_m$  constante).

La figura 1.14 muestra algunas isotermas e isobaras de agua líquida.

Se encontrará que la termodinámica permite relacionar muchas propiedades termodinámicas de sustancias con derivadas parciales de  $P$ ,  $V_m$  y  $T$  entre sí. Esto es útil porque estas derivadas parciales se miden con facilidad. Hay seis derivadas parciales de este tipo:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m}$$

La relación  $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$  [ecuación (1.32)] muestra que tres de estas seis son los recíprocos de las otras tres:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} = \frac{1}{(\partial P/\partial T)_{V_m}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_P = \frac{1}{(\partial V_m/\partial T)_P}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \frac{1}{(\partial V_m/\partial P)_T} \quad (1.41)$$

Además, la relación  $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$  [ecuación (1.34)] con  $x$ ,  $y$  y  $z$  sustituidas por  $P$ ,  $V_m$  y  $T$ , respectivamente, produce

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V_m} &= -1 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial V_m/\partial T)_P}{(\partial V_m/\partial P)_T} \end{aligned} \quad (1.42)$$

donde  $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$  se usó dos veces.

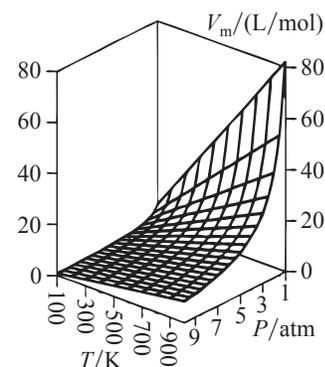


Figura 1.13

Superficie de la ecuación de estado para un gas ideal.

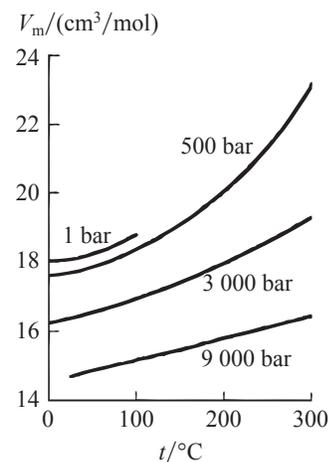
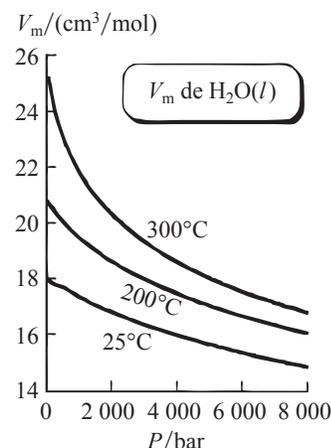


Figura 1.14

Volumen molar de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  graficado contra  $P$  y contra  $T$ .

En consecuencia, sólo hay dos derivadas parciales independientes:  $(\partial V_m/\partial T)_P$  y  $(\partial V_m/\partial P)_T$ . Las otras cuatro se calculan a partir de estas dos y no es necesario medirlas. La **expansividad térmica** (o **coeficiente de expansión cúbica**)  $\alpha$  (alfa) y la **compresibilidad isotérmica**  $\kappa$  (kapa) de una sustancia se definen mediante

$$\alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \equiv \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (1.43)^*$$

$$\kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \equiv -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \quad (1.44)^*$$

$\alpha$  y  $\kappa$  indican la rapidez del aumento de volumen de una sustancia con la temperatura y de la disminución con la presión. El propósito del factor  $1/V$  en sus definiciones es hacerlas propiedades intensivas. Por lo común,  $\alpha$  es positiva; sin embargo, el agua líquida disminuye en volumen con el aumento de la temperatura entre 0 y 4°C a 1 atm. Es posible demostrar a partir de las leyes de la termodinámica que  $\kappa$  tiene que ser siempre positiva (la demostración está en *Zemansky y Dittman*, sección 14.9). La ecuación (1.42) puede escribirse como

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (1.45)$$

### EJEMPLO 1.3 $\alpha$ y $\kappa$ de un gas ideal

Para un gas ideal, encuentre expresiones de  $\alpha$  y  $\kappa$ , y verifique que se cumpla la ecuación (1.45).

Para encontrar  $\alpha$  y  $\kappa$  de las definiciones (1.43) y (1.44), se necesitan las derivadas parciales de  $V_m$ . Por tanto, se despeja  $V_m$  en la ecuación de estado de gas ideal  $PV_m = RT$  y después se diferencia el resultado. Se tiene  $V_m = RT/P$ . La diferenciación respecto de  $T$  produce  $(\partial V_m/\partial T)_P = R/P$ . Así,

$$\alpha = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V_m} \left( \frac{R}{P} \right) = \frac{P}{RT} \frac{R}{P} = \frac{1}{T} \quad (1.46)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V_m} \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{RT}{P} \right) \right]_T = \frac{1}{V_m} \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{1}{P} \quad (1.47)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V_m} \right) \right]_{V_m} = \frac{R}{V_m} \quad (1.48)$$

Pero de (1.45) se tiene  $(\partial P/\partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa = T^{-1}/P^{-1} = P/T = nRTV^{-1}/T = R/V_m$ , lo cual concuerda con (1.48).

#### Ejercicio

Para un gas que obedece la ecuación de estado  $V_m = RT/P + B(T)$ , donde  $B(T)$  es una cierta función de  $T$ , a) determine  $\alpha$  y  $\kappa$ , y b) encuentre  $(\partial P/\partial T)_{V_m}$  de dos maneras. [Respuesta:  $\alpha = (R/P + dB/dT)/V_m$ ;  $\kappa = RT/V_m P^2$ ;  $(\partial P/\partial T)_{V_m} = P/T + P^2(dB/dT)/RT$ .]

Para sólidos,  $\alpha$  es por lo común  $10^{-5}$  a  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Para líquidos,  $\alpha$  es por lo común de  $10^{-3.5}$  a  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Para gases,  $\alpha$  se estima a partir de la  $\alpha$  de gas ideal, la cual es  $1/T$ ; para temperaturas de 100 a 1 000 K,  $\alpha$  para gases se ubica entonces en el rango de  $10^{-2}$  a  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Para sólidos,  $\kappa$  es por lo común  $10^{-6}$  a  $10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ . Para líquidos,  $\kappa$  es por lo común  $10^{-4}$  a  $10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ . La ecuación (1.47) para gases ideales produce  $\kappa$  como  $1/P$  y  $0.1 \text{ atm}^{-1}$  con  $P$  igual a 1 y 10 atm, respectivamente. Sólidos y líquidos son mucho menos compresibles que los gases porque no hay mucho espacio entre las moléculas en líquidos y sólidos.

Las cantidades  $\alpha$  y  $\kappa$  sirven para encontrar el cambio de volumen producido por una alteración en  $T$  o  $P$ .

### EJEMPLO 1.4 Expansión debido a un aumento de temperatura

Estime el aumento porcentual en el volumen producido por un incremento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  en un líquido con un valor de  $\alpha$  habitual de  $0.001\text{ K}^{-1}$ , aproximadamente independiente de la temperatura.

La ecuación (1.43) produce  $dV_p = \alpha V dT_p$ . Como sólo se requiere una respuesta aproximada y los cambios en  $T$  y  $V$  son pequeños ( $\alpha$  es pequeña), es posible aproximar el cociente de  $dV_p/dT_p$  por el cociente  $\Delta V_p/\Delta T_p$  de cambios finitos para obtener  $\Delta V_p/V \approx \alpha \Delta T_p = (0.001\text{ K}^{-1})(10\text{ K}) = 0.01 = 1\%$ .

#### Ejercicio

Para agua a  $80^\circ\text{C}$  y 1 atm,  $\alpha = 6.4127 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$  y  $\rho = 0.971792\text{ g/cm}^3$ . Con la aproximación  $dV_p/dT_p \approx \Delta V_p/\Delta T_p$  para  $\Delta T_p$  pequeño, encuentre la densidad del agua a  $81^\circ\text{C}$  y 1 atm, y compárela con el valor verdadero de  $0.971166\text{ g/cm}^3$ . (Respuesta:  $0.971169\text{ g/cm}^3$ .)

## 1.8 CÁLCULO INTEGRAL

En la sección 1.6 se revisó el cálculo diferencial. Antes de repasar el cálculo integral, recordemos algunas propiedades de las sumatorias.

### Sumatorias

La definición de la notación sumatoria es

$$\sum_{i=1}^n a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n \quad (1.49)^*$$

Por ejemplo,  $\sum_{i=1}^3 i^2 = 1^2 + 2^2 + 3^2 = 14$ . Cuando los límites de una sumatoria son claros, a menudo se omiten. Algunas identidades que se siguen de (1.49) son (problema 1.59)

$$\sum_{i=1}^n ca_i = c \sum_{i=1}^n a_i, \quad \sum_{i=1}^n (a_i + b_i) = \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i \quad (1.50)^*$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_i b_j = \sum_{i=1}^n a_i \sum_{j=1}^m b_j \quad (1.51)$$

### Cálculo integral

Con frecuencia se desea encontrar una función  $y(x)$  cuya derivada se sabe que es cierta función  $f(x)$ ;  $dy/dx = f(x)$ . La función más general  $y$  que satisface esta ecuación recibe el nombre de **integral indefinida** (o *antiderivada*) de  $f(x)$ , y se denota con  $\int f(x) dx$ .

$$\text{Si } dy/dx = f(x) \quad \text{entonces } y = \int f(x) dx \quad (1.52)^*$$

La función  $f(x)$  que se integra en (1.52) se llama **integrando**.

Como la derivada de una constante es cero, la integral indefinida de cualquier función contiene una constante aditiva arbitraria. Por ejemplo, si  $f(x) = x$ , su integral indefinida  $y(x)$  es  $\frac{1}{2}x^2 + C$ , donde  $C$  es una constante arbitraria. Este resultado se verifica de inmediato mostrando que  $y$  satisface (1.52), es decir, demostrando que  $(d/dx)(\frac{1}{2}x^2 + C) = x$ . Para ahorrar espacio, las tablas de integrales indefinidas por lo general omiten la constante arbitraria  $C$ .

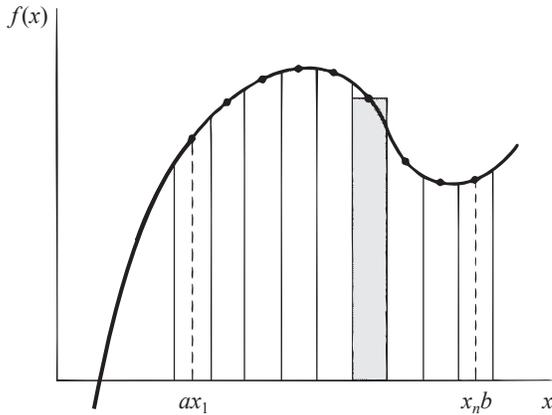
A partir de las derivadas dadas en la sección 1.6, se sigue que

$$\int af(x) dx = a \int f(x) dx, \quad \int [f(x) + g(x)] dx = \int f(x) dx + \int g(x) dx \quad (1.53)^*$$

$$\int dx = x + C, \quad \int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad \text{donde } n \neq -1 \quad (1.54)^*$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C, \quad \int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C \quad (1.55)^*$$

$$\int \text{sen } ax dx = -\frac{\cos ax}{a} + C, \quad \int \cos ax dx = \frac{\text{sen } ax}{a} + C \quad (1.56)^*$$



**Figura 1.15**

Definición de la integral definida.

donde  $a$  y  $n$  son constante distintas de cero y  $C$  es una constante arbitraria. Para integrales más complicadas que las ecuaciones de la (1.53) a la (1.56), use tablas integrales o el sitio de internet [integrals.wolfram.com](http://integrals.wolfram.com), el cual evalúa integrales indefinidas sin costo.

Un segundo concepto importante en el cálculo integral es la integral definida. Sea  $f(x)$  una función continua, y  $a$  y  $b$ , cualesquiera dos valores de  $x$ . La **integral definida** de  $f$  entre los límites  $a$  y  $b$  se denota mediante el símbolo

$$\int_a^b f(x) dx \quad (1.57)$$

Se verá en breve la razón de la semejanza de la notación con una integral indefinida. La integral definida (1.57) es un número cuyo valor se encuentra a partir de la siguiente definición. Se divide el intervalo de  $a$  a  $b$  en  $n$  subintervalos, cada uno de ancho  $\Delta x$ , donde  $\Delta x = (b - a)/n$  (véase la figura 1.15). En cada subintervalo se escoge cualquier punto

que se quiera, denotando los puntos elegidos con  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Se evalúa  $f(x)$  en cada punto elegido y se forma la suma

$$\sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x = f(x_1) \Delta x + f(x_2) \Delta x + \dots + f(x_n) \Delta x \quad (1.58)$$

A continuación se toma el límite de la suma (1.58) cuando el número de subintervalos  $n$  tiende a infinito, y por ende el ancho  $\Delta x$  de cada subintervalo tiende a cero. Este límite es, por definición, la integral definida (1.57):

$$\int_a^b f(x) dx \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x \quad (1.59)$$

El motivo de esta definición es que la cantidad en el lado derecho de (1.59) es muy frecuente en problemas de física.

Cada término en la suma (1.58) es el área de un rectángulo de ancho  $\Delta x$  y altura  $f(x_i)$ . Un rectángulo común se indica mediante el sombreado en la figura 1.15. Cuando se toma el límite  $\Delta x \rightarrow 0$ , el área total de estos rectángulos  $n$  se vuelve igual al área bajo la curva  $f(x)$  entre  $a$  y  $b$ . Así, la integral definida se interpreta como un área. Las áreas por debajo del eje  $x$ , donde  $f(x)$  es negativa, hacen contribuciones negativas a la integral definida.

Sería tedioso evaluar una integral definida con la definición (1.59). El teorema fundamental del cálculo integral (demostrado en cualquier texto de cálculo) permite evaluar una integral definida de  $f(x)$  en términos de una integral indefinida  $y(x)$  de  $f(x)$ , como

$$\int_a^b f(x) dx = y(b) - y(a) \quad \text{donde } y(x) = \int f(x) dx \quad (1.60)^*$$

Por ejemplo, si  $f(x) = x$ ,  $a = 2$ ,  $b = 6$ , puede tomarse  $y = \frac{1}{2}x^2$  (o  $\frac{1}{2}x^2$  más alguna constante) y (1.60) produce  $\int_2^6 x dx = \frac{1}{2}x^2 \Big|_2^6 = \frac{1}{2}(6^2) - \frac{1}{2}(2^2) = 16$ .

La variable de integración  $x$  en la integral definida en el lado izquierdo de (1.60) no aparece en el resultado final (el lado derecho de esta ecuación). No importa por ende qué símbolo se use para esta variable. Si se evalúa  $\int_2^6 z dz$ , también se obtiene 16. En general,  $\int_a^b f(x) dx = \int_a^b f(z) dz$ .

Por esta razón, la variable de integración en una integral definida recibe el nombre de **variable muda**. (La variable de integración en una integral indefinida no es una variable muda.) De igual manera, no importa qué símbolo se use para el índice de la sumatoria en (1.49). La sustitución de  $i$  por  $j$  produce exactamente la misma suma en el lado derecho, e  $i$  en (1.49) es un índice mudo.

Dos identidades que siguen de inmediato de (1.60) son  $\int_a^b f(x) dx = -\int_b^a f(x) dx$  y  $\int_a^b f(x) dx + \int_b^c f(x) dx = \int_a^c f(x) dx$ .

Un método importante para evaluar integrales es un cambio de variable. Por ejemplo, suponga que se desea  $\int_2^3 x \exp(x^2) dx$ . Sea  $z \equiv x^2$ ; entonces  $dz = 2x dx$ , y

$$\int_2^3 x e^{x^2} dx = \frac{1}{2} \int_4^9 e^z dz = \frac{1}{2} e^z \Big|_4^9 = \frac{1}{2} (e^9 - e^4) = 4\,024.2$$

Advierta que los límites se cambiaron de acuerdo con la sustitución  $z = x^2$ .

De (1.52) se sigue que la derivada de una integral indefinida es igual al integrando:  $(d/dx) \int f(x) dx = f(x)$ . Observe, sin embargo, que una integral definida es tan sólo un número y no una función; por tanto,  $(d/dx) \int_a^b f(x) dx = 0$ .

La integración respecto de  $x$  para una función de dos variables se define de manera similar a (1.52) y (1.59). Si  $y(x, z)$  es la función más general que satisface

$$\left[ \frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \right]_z = f(x, z) \quad (1.61)$$

entonces la integral indefinida de  $f(x, z)$  respecto de  $x$  es

$$\int f(x, z) dx = y(x, z) \quad (1.62)$$

Por ejemplo, si  $f(x, z) = xz^3$ , entonces  $y(x, z) = \frac{1}{2}x^2z^3 + g(z)$ , donde  $g$  es una función arbitraria de  $z$ . Si  $y$  satisface (1.61) se puede demostrar [en analogía con (1.60)] que una integral definida de  $f(x, z)$  está dada por

$$\int_a^b f(x, z) dx = y(b, z) - y(a, z) \quad (1.63)$$

Por ejemplo,  $\int_2^6 xz^3 dx = \frac{1}{2}(6^2)z^3 + g(z) - \frac{1}{2}(2^2)z^3 - g(z) = 16z^3$ .

Las integrales (1.62) y (1.63) son similares a integrales ordinarias de una función  $f(x)$  de una sola variable en cuanto a que se considera la segunda variable independiente  $z$  en estas integrales como constante durante el proceso de integración;  $z$  actúa como parámetro y no como variable. (Un **parámetro** es una cantidad constante en una circunstancia particular, pero cuyo valor puede cambiar de una circunstancia a otra. Por ejemplo, en la segunda ley de Newton  $F = ma$ , la masa  $m$  es un parámetro. Para cualquier cuerpo particular,  $m$  es constante, pero su valor puede variar de un cuerpo a otro.) En contraste con las integrales (1.62) y (1.63), en termodinámica a menudo se integra una función de dos o más variables en la cual todas las variables cambian durante la integración. Tales integrales se denominan integrales de línea y se analizarán en el capítulo 2.

Un tipo de problema fisicoquímico muy común es determinar el cambio  $\Delta z$  producido por el cambio de  $\Delta x$  mediante la derivada conocida  $dz/dx$ . Esta clase de problema se resuelve mediante integración. Por lo común, la propiedad  $z$  es una función de dos variables  $x$  y  $y$ , y se desea el cambio  $\Delta z$  debido a  $\Delta x$  mientras la propiedad  $y$  se mantiene constante. Se recurre a la derivada parcial  $(\partial z/\partial x)_y$ , y eso ayuda a escribir esta derivada parcial como

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{dz_y}{dx_y} \quad (1.64)*$$

donde  $dz_y$  y  $dx_y$  son los cambios infinitesimales en  $z$  y en  $x$ , mientras  $y$  se mantiene constante.

**EJEMPLO 1.5** Cambio de volumen con la presión aplicada

Para agua líquida a 25°C, los datos de compresibilidad isotérmica en el intervalo de presión de 1 a 401 bar se ajustan bien en virtud de la ecuación  $\kappa = a + bP + cP^2$ , donde  $a = 45.259 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ,  $b = -1.1706 \times 10^{-8} \text{ bar}^{-2}$  y  $c = 2.3214 \times 10^{-12} \text{ bar}^{-3}$ . El volumen de un gramo de agua a 25°C y 1 bar es 1.002961 cm<sup>3</sup>. Encuentre el volumen de un gramo de agua a 25°C y 401 bar. Compare el valor con el valor experimental de 0.985846 cm<sup>3</sup>.

Se necesita encontrar un cambio de volumen  $\Delta V$  debido a un cambio de presión  $\Delta P$  con  $T$  constante. La compresibilidad se relaciona con la tasa de cambio de  $V$  respecto de  $P$  con  $T$  constante. La definición (1.44) de  $\kappa$  produce

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{dV_T}{dP_T} \quad (1.65)$$

donde los subíndices en las diferenciales denotan cambios con  $T$  constante. Se desea encontrar  $\Delta V$ . Por tanto, es necesario integrar esta ecuación. Las dos variables son  $V$  y  $P$ , pues  $T$  es constante. Para integrar, se necesita primero *separar las variables*, poniendo todo lo que dependa de  $V$  en un lado y todo lo que dependa de  $P$  en el otro lado,  $\kappa$  es una cantidad intensiva que depende de  $T$  y  $P$ , y  $T$  es constante, por lo que  $\kappa$  pertenece al lado de  $P$ , como es evidente a partir de la ecuación para  $\kappa$  dada en el enunciado del problema. Para separar las variables se multiplica (1.65) por  $dP_T$  para obtener

$$\kappa dP_T = -\frac{1}{V} dV_T$$

A continuación, se integran ambos lados desde el estado inicial  $P_1, V_1$  hasta el estado final  $P_2, V_2$ , donde  $P_1, V_1$  y  $P_2$  se conocen y  $T$  es constante:

$$\begin{aligned} -\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV &= \int_{P_1}^{P_2} \kappa dP = \int_{P_1}^{P_2} (a + bP + cP^2) dP \\ -\ln V \Big|_{V_1}^{V_2} &= (aP + \frac{1}{2}bP^2 + \frac{1}{3}cP^3) \Big|_{P_1}^{P_2} \\ -(\ln V_2 - \ln V_1) &= \ln(V_1/V_2) = a(P_2 - P_1) + \frac{1}{2}b(P_2^2 - P_1^2) + \frac{1}{3}c(P_2^3 - P_1^3) \\ \ln[(1.002961 \text{ cm}^3)/V_2] &= 45.259 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} (400 \text{ bar}) \\ &\quad - \frac{1}{2}(1.1706 \times 10^{-8} \text{ bar}^{-2})(401^2 - 1^2) \text{ bar}^2 \\ &\quad + \frac{1}{3}(2.3214 \times 10^{-12} \text{ bar}^{-3})(401^3 - 1^3) \text{ bar}^3 \\ \ln[(1.002961 \text{ cm}^3)/V_2] &= 0.0172123 \\ (1.002961 \text{ cm}^3)/V_2 &= 1.017361 \\ V_2 &= 0.985846 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

lo cual concuerda con el valor real de 0.985846 cm<sup>3</sup>.

**Ejercicio**

Un líquido con expansividad térmica  $\alpha$  está al principio con la temperatura y volumen  $T_1$  y  $V_1$ . Si el líquido se calienta de  $T_1$  a  $T_2$  con presión constante, encuentre una expresión para  $V_2$  con la aproximación de que  $\alpha$  es independiente de  $T$ . (Respuesta:  $\ln V_2 \approx \ln V_1 + \alpha(T_2 - T_1)$ .)

**Ejercicio**

Para agua líquida a 1 atm, los datos de expansividad térmica en el intervalo de 25 a 50°C se ajustan bien por la ecuación  $\alpha = e + f(t/^\circ\text{C}) + g(t/^\circ\text{C})^2$ , donde  $t$  es la temperatura Celsius,  $e = -1.00871 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $f = 1.20561 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  y  $g = -5.4150 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ . El volumen de un gramo de agua a 30°C y 1 atm es 1.004372 cm<sup>3</sup>. Encuentre el volumen de un gramo de agua a 50°C y 1 atm. Compárelo con el valor experimental de 1.012109 cm<sup>3</sup>. (Respuesta: 1.012109 cm<sup>3</sup>.)

## Logaritmos

La integración de  $1/x$  produce el logaritmo natural  $\ln x$ . Como los logaritmos son tan frecuentes en las derivaciones y cálculos de la fisicoquímica, a continuación se repasarán sus propiedades. Si  $x = a^s$ , se dice entonces que el exponente  $s$  será el **logaritmo** ( $\log$ ) de  $x$  para la base  $a$ : si  $a^s = x$ , entonces  $\log_a x = s$ . La base más importante es el número irracional  $e = 2.71828 \dots$ , definido como el límite de  $(1 + b)^{1/b}$  cuando  $b \rightarrow 0$ . Los logaritmos para la base  $e$  reciben el nombre de **logaritmos naturales** y se escriben como  $\ln x$ . En cálculos prácticos, a menudo se usan logaritmos de base 10, denominados **logaritmos comunes**, y se escriben como  $\log x$ ,  $\log_{10} x$ , o  $\lg x$ . Se tiene

$$\ln x \equiv \log_e x, \quad \log x \equiv \log_{10} x \quad (1.66)^*$$

$$\text{Si } 10^t = x, \text{ entonces } \log x = t. \quad \text{Si } e^s = x, \text{ entonces } \ln x = s. \quad (1.67)$$

De (1.67), se tiene

$$e^{\ln x} = x \quad \text{y} \quad 10^{\log x} = x \quad (1.68)$$

De (1.67), se sigue que  $\ln e^s = s$ . Como  $e^{\ln x} = x = \ln e^x$ , las funciones exponenciales y logaritmo natural son inversas una de otra. La función  $e^x$  se escribe a menudo  $\exp x$ . Así,  $\exp x \equiv e^x$ . Puesto que  $e^1 = e$ ,  $e^0 = 1$  y  $e^{-\infty} = 0$ , se tiene que  $\ln e = 1$ ,  $\ln 1 = 0$  y  $\ln 0 = -\infty$ . Sólo se puede tomar el logaritmo o la exponencial de una cantidad sin dimensiones.

Algunas identidades que siguen de la definición (1.67) son

$$\ln xy = \ln x + \ln y, \quad \ln (x/y) = \ln x - \ln y \quad (1.69)^*$$

$$\ln x^k = k \ln x \quad (1.70)^*$$

$$\ln x = (\log_{10} x)/(\log_{10} e) = \log_{10} x \ln 10 = 2.3026 \log_{10} x \quad (1.71)$$

Para encontrar el logaritmo de un número mayor que  $10^{100}$  o menor que  $10^{-100}$ , los cuales no pueden ingresarse a la mayor parte de las calculadoras, se recurre a  $\log(ab) = \log a + \log b$  y  $\log 10^b = b$ . Por ejemplo,

$$\log_{10} (2.75 \times 10^{-150}) = \log_{10} 2.75 + \log_{10} 10^{-150} = 0.439 - 150 = -149.561$$

Para encontrar el antilogaritmo de un número mayor que 100 o menor que  $-100$ , se procede del modo siguiente. Si se sabe que  $\log_{10} x = -184.585$ , entonces

$$x = 10^{-184.585} = 10^{-0.585} 10^{-184} = 0.260 \times 10^{-184} = 2.60 \times 10^{-185}$$

## 1.9 SUGERENCIAS DE ESTUDIO

Una reacción común de los estudiantes en un curso de fisicoquímica es pensar “este curso parece difícil, mejor memorizo todas las ecuaciones porque si no, no me irá bien”. Esta reacción es comprensible, sobre todo porque muchos hemos tenido maestros que destacan la memorización en demérito de la comprensión como método de enseñanza.

En realidad, las ecuaciones que es necesario recordar son comparativamente pocas (se marcan con un asterisco), y en su mayoría son muy sencillas y requieren poco esfuerzo de memorización consciente. La capacidad de reproducir una ecuación no es garantía de ser capaz de aplicarla para resolver problemas. Para usar una ecuación de manera adecuada, debe entenderse. Esto implica no sólo conocer lo que representan los símbolos, sino también reconocer cuándo se aplica la ecuación y cuándo no. Todo mundo conoce la ecuación de gas ideal  $PV = nRT$ , pero es sorprendente la frecuencia con que los estudiantes la aplicarán en problemas que implican líquidos o sólidos. Otra parte de la comprensión de una ecuación es saber de dónde proviene. ¿Es sólo una definición? ¿O es una ley que representa una generalización de observaciones experimentales? ¿O es una regla aproximadamente empírica con una validez sólo aproximada? ¿O es una deducción de las leyes de la termodinámica sin aproximaciones? ¿O es una deducción de las leyes de la termodinámica hecha mediante aproximaciones y, en consecuencia, de validez limitada?

Igual que se comprenden las ecuaciones importantes, usted necesita conocer los significados de los diversos términos definidos (sistema cerrado, gas ideal, etc.). Con letras en negritas (por ejemplo, **isoterma**) se distinguen términos muy importantes cuando se definen por primera

vez. Los términos de menos importancia aparecen en *itálicas* (por ejemplo, *isobara*). Si se topa con un término cuyo significado se le escapa, consulte el índice; el número de página donde se define se imprime en **negritas**.

*Resolver problemas es esencial para aprender fisicoquímica.* En la sección 2.12 se dan sugerencias para resolver problemas. Es una buena idea poner a prueba su comprensión de una sección trabajando en algunos problemas relevantes tan pronto como termine cada sección. No espere a sentir que domina una sección antes de abordar algunos problemas. En este libro, éstos se clasifican por sección.

*Manténgase al día en las tareas.* Abarrotarse no funciona en fisicoquímica debido a los abundantes conceptos que hay que atender y a la gran cantidad de práctica en resolución de problemas necesaria para dominarlos. La mayoría de los estudiantes descubre que la fisicoquímica requiere mucho más estudio y tiempo para resolver problemas que un curso universitario habitual, así que asegúrese de asignar el tiempo suficiente a este curso.

*Haga del estudio un proceso activo.* Lea con un lápiz a la mano para verificar ecuaciones, subrayar ideas clave, hacer notas al margen y escribir preguntas que desee consultar con su profesor. Clasifique los principios básicos desde los simples detalles y digresiones ilustrativos. En este libro, los materiales históricos y más avanzados, y los puntos menores, aparecen con letra más pequeña.

*Después de leer una sección, redacte un resumen de los puntos importantes.* Esto es mucho más eficaz para aprender que releer el material. Tal vez piense que es una pérdida de tiempo hacer resúmenes, pues se brindan resúmenes de capítulo. Sin embargo, preparar su propio resumen hará que el material sea mucho más significativo para usted que si sólo lee el del final del capítulo.

Un psicólogo efectuó un proyecto para mejorar los hábitos de estudios de los estudiantes que les permitió mejorar sus calificaciones en forma considerable. Una técnica clave fue hacer que los estudiantes cerraran el libro de texto al final de cada sección y dedicaran unos cuantos minutos en describir el material; después, comparaban la descripción con la sección en el libro. [L. Fox en R. Ulrich *et al.* (eds.), *Control of Human Behavior*, Scott, Foresman, 1966, pp. 85-90.]

Antes de leer un capítulo en detalle, hojéelo primero, lea sólo los encabezados de sección, el primer párrafo de cada sección, el resumen y algunos problemas al final del capítulo. Esto da una idea de la estructura del capítulo y hace que la lectura de cada sección sea más significativa. Leer los problemas primero le permite saber lo que se espera que aprenda del capítulo.

Puede estudiar en ocasiones con otra persona. Comentar los problemas contribuye a aclarar el material en la mente.

*Dedique suficiente tiempo a este curso.* La fisicoquímica es un tema exigente y requiere una inversión sustancial de tiempo para aprenderla. Una investigación sobre estudiantes de violín reveló que los considerados mejores habían acumulado a la edad de 18 años un promedio de 7 400 horas de práctica, en comparación con 5 300 horas de los violinistas juzgados sólo como buenos, y 3400 horas de práctica para violinistas en el nivel de ejecución inferior [K. A. Ericsson *et al.*, *Psychologic. Rev.*, **100**, 363 (1993)]. Los estudios de expertos en ajedrez, deportes y medicina descubrieron fuertes correlaciones semejantes entre el nivel de experiencia y la cantidad de práctica. Ericsson señaló que “la amplia evidencia de la modificabilidad mediante la práctica extendida condujo a mis colegas y a mí a cuestionar si hay una evidencia firme de que el talento innato es requisito para desarrollar una ejecución experta” [véase G. Schraw, *Educ. Psychol. Rev.*, **17**, 389 (2005)].

Un sustento adicional para la importancia fundamental del esfuerzo son los siguientes comentarios (C. S. Dweck, *Scientific American Mind*, diciembre de 2007, p. 36): “la investigación converge hacia la conclusión de que el gran logro, e incluso lo que denominamos genio, es por lo común el resultado de años de pasión y dedicación, y no algo que fluya de manera natural a partir de un don”; “el trabajo arduo y la disciplina contribuyen más al logro escolar que el CI”; “los estudios demuestran que enseñar a la gente... a enfocarse en el esfuerzo más que en la inteligencia o talento ayuda a convertirlos en grandes triunfadores en la escuela y en la vida”.

Ericsson subraya la importancia de la práctica *deliberada*: “la práctica deliberada es una actividad muy estructurada, cuya meta explícita es mejorar el desempeño. Se inventan tareas específicas para superar debilidades, y se supervisa con cuidado el desempeño con el fin de ofrecer pistas para mejorarlo más”. [K. A. Ericsson *et al.*, *Psychologic. Rev.* **100**, 363 (1993)].

Es una buena idea analizar sus tipos de errores en fisicoquímica y dirigirse de manera deliberada a mejorar áreas en las que sea deficiente. Si resuelve mal los problemas porque comete errores de cálculo o álgebra, practique con derivadas e integrales. Si los problemas salen mal porque no uniforma las unidades, adquiera el hábito de incluir las unidades de cada cantidad al trabajar en los problemas, y dedique el tiempo necesario para asegurarse de cancelar las unidades de manera que se obtengan las unidades apropiadas de la respuesta; asegúrese de saber lo que son las unidades del SI para cada cantidad física encontrada. Si resuelve mal los problemas o es incapaz de hacerlo porque pasa por alto, interpreta mal o aplica de manera inadecuada las condiciones dadas a los problemas, asegúrese de familiarizarse con las definiciones precisas de términos tales como isotérmicos y adiabáticos, preste atención cuidadosa cuando lea un problema en cuanto a las condiciones, y cuando aprenda ecuaciones principales, asegúrese de conocer las condiciones de aplicabilidad de cada ecuación.

En cuanto al estudio, la investigación demuestra que quienes estudian en un lugar tranquilo obtienen mejores logros que quienes lo hacen con muchas distracciones.

*Duerma de manera adecuada.* El estudio de los violinistas ya mencionado reveló que esos intérpretes consideraron el sueño adecuado un factor importante en la mejora de la ejecución, y los dos mejores grupos de violinistas promediaron 5 horas de sueño más por semana que los violinistas del nivel más bajo. Los estudiantes universitarios sufren notoriamente de falta de sueño. Numerosos estudios han demostrado los efectos negativos de la falta de sueño en el desempeño mental y físico. (Hay una sorprendente e inspiradora explicación de un estudiante universitario en A. R. Cohen, *Harvard Magazine*, noviembre-diciembre de 2001, p. 83, [www.harvardmagazine.com/on-line/110190.html](http://www.harvardmagazine.com/on-line/110190.html).)

Algunas sugerencias que le ayudarán a prepararse para los exámenes son:

1. Aprenda los significados de todos los términos en negritas.
2. Memorice todas las ecuaciones con asterisco y sus condiciones de aplicabilidad. (No memorice las ecuaciones sin asterisco.)
3. Asegúrese de *entender* todas las ecuaciones con asterisco.
4. Repase sus notas de clase.
5. Repita los problemas con los que haya tenido dificultades.
6. Trabaje algunos problemas no asignados como práctica adicional.
7. Elabore resúmenes, si aún no lo ha hecho.
8. Verifique que entiende todos los conceptos relacionados en los resúmenes de fin de capítulo.
9. Asegúrese de poder realizar cada tipo de cálculo listado en los resúmenes.
10. Elabore un examen de práctica con algunos problemas de tarea relevantes y trabájelos en el tiempo asignado para el examen.

Mis alumnos a menudo me preguntan si el hecho de que ellos tengan que aprender sólo las ecuaciones con asterisco significa que los problemas que requieren ecuaciones sin asterisco no aparecerán en los exámenes. Mi respuesta es que si se necesita una ecuación sin asterisco, se incluirá como información en el examen.

Puesto que, al igual que con todos nosotros, sus capacidades de aprendizaje y comprensión son finitas y el tiempo disponible para usted es limitado, es mejor aceptar que quizá habrá algún material que usted nunca entenderá del todo. Nadie entiende todo completamente.

## 1.10 RESUMEN

Las cuatro ramas de la fisicoquímica son termodinámica, química cuántica, mecánica estadística y cinética.

La termodinámica trata con las relaciones entre las propiedades del equilibrio macroscópico de un sistema. Algunos conceptos importantes en termodinámica son *sistema* (*abierto* contra *cerrado*, *aislado* contra *no aislado*, *homogéneo* contra *heterogéneo*); *alrededores*, *paredes* (*rígidas* contra *no rígidas*, *permeables* contra *impermeables*, *adiabáticas* contra *térmicamente conductoras*); *equilibrio* (*mecánico*, *material*, *térmico*); *funciones de estado* (*extensiva* contra *intensiva*); *fase*; y *ecuación de estado*.

La temperatura se definió como función de estado intensiva que tiene el mismo valor para dos sistemas en equilibrio térmico y un valor diferente para dos sistemas en no equilibrio térmico. El establecimiento de una escala de temperatura es arbitrario, aunque se eligió la escala absoluta de gas ideal definida por la ecuación (1.15).

Un gas ideal obedece la ecuación de estado  $PV = nRT$ . Los gases reales obedecen esta ecuación sólo en el límite de densidad cero. A temperatura y presiones ordinarias, la aproximación de gas ideal por lo general será adecuada para nuestros propósitos. Para una mezcla de gas ideal,  $PV = n_{\text{tot}}RT$ . La presión parcial de gas  $i$  en toda mezcla es  $P_i \equiv x_i P$ , donde la fracción molar de  $i$  es  $x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}}$ .

Se repasaron el cálculo diferencial y el integral, y se obtuvieron algunas relaciones de derivadas parciales útiles [ecuaciones (1.30), (1.32), (1.34) y (1.36)].

Las propiedades termodinámicas  $\alpha$  (expansividad térmica) y  $\kappa$  (compresibilidad isotérmica) se definieron mediante  $\alpha \equiv (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  y  $\kappa \equiv -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$  para un sistema de composición fija.

*Entender, más que memorizar mecánicamente, es la clave para aprender fisicoquímica.*

Algunos tipos importantes de cálculos en este capítulo son:

- Cálculo de  $P$  (o  $V$  o  $T$ ) de un gas ideal o de una mezcla de gas ideal con  $PV = nRT$ .
- Cálculo de la masa molar de un gas ideal con  $PV = nRT$  y  $n = m/M$ .
- Cálculo de la densidad de un gas ideal.
- Cálculos que implican presiones parciales.
- Determinar cambios de volumen producidos por cambios en  $T$  o  $P$  mediante  $\alpha$  o  $\kappa$ .
- Diferenciación y diferenciación parcial de funciones.
- Integración indefinida y definida de funciones.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Temperatura: *Quinn; Shoemaker; Garland y Nibler*, cap. XVIII; *McGlashan*, cap. 3; *Zemansky y Dittman*, cap. 1. Medición de presión: *Rossiter; Hamilton y Baetzold*, vol. VI, cap. 2. Cálculo: C. E. Swartz, *Used Math for the First Two Years of College Science*, Prentice-Hall, 1973.

Valores de  $\rho$ ,  $\alpha$  y  $\kappa$ : *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, parte 1, pp. 378-731.

## PROBLEMAS

### Sección 1.2

**1.1** ¿Verdadero o falso? *a)* Un sistema cerrado no puede interactuar con sus alrededores. *b)* La densidad es una propiedad intensiva. *c)* El océano Atlántico es un sistema abierto. *d)* Un sistema homogéneo debe ser una sustancia pura. *e)* Un sistema con sólo una sustancia debe ser homogéneo.

**1.2** Establezca si cada uno de los siguientes sistemas es cerrado o abierto, y si es aislado o no aislado: *a)* un sistema encerrado en paredes rígidas, impermeables y térmicamente conductoras; *b)* un ser humano; *c)* el planeta Tierra.

**1.3** ¿Cuántas fases hay en un sistema que consiste en *a)*  $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$  y  $\text{CO}_2(g)$ ; *b)* tres piezas de  $\text{AgBr}$  sólido, una pieza de  $\text{AgCl}$  sólido y una solución acuosa saturada de estas sales?

**1.4** Explique por qué la definición de una pared adiabática en la sección 1.2 especifica que la pared es rígida e impermeable.

**1.5** La densidad de Au es  $19.3 \text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente y 1 atm. *a)* Expresé esta densidad en  $\text{kg/m}^3$ . *b)* Si se vende oro por 800 dólares la onza troy, ¿cuánto costaría un metro cúbico? Una onza troy = 480 granos, 1 grano =  $1/7000$  libras, 1 libra = 453.59 g.

### Sección 1.4

**1.6** ¿Verdadero o falso? *a)* Un gramo es un número de Avogadro de veces tan pesado como 1 uma. *b)* La constante de Avogadro  $N_A$  no tiene unidades. *c)* Las fracciones molares son propiedades intensivas. *d)* Una mol de agua contiene un número de Avogadro de moléculas de agua.

**1.7** Para  $\text{O}_2$ , proporcione *a)* el peso molecular; *b)* la masa molecular; *c)* la masa molecular relativa; *d)* la masa molar.

**1.8** Una solución de HCl en agua es 12.0% HCl por masa. Encuentre las fracciones molares de HCl y  $\text{H}_2\text{O}$  en esta solución.

**1.9** Calcule la masa en gramos de *a)* un átomo de carbono y *b)* una molécula de agua.

**1.10** La densidad a temperatura ambiente de Po es  $9.20 \text{ g/cm}^3$ , y su isótopo de vida más larga tiene un número de masa de 209. La estructura del Po sólido se describe del siguiente modo. Imagine una capa de cubos como la figura 23.8, pero con mucho más cubos; la longitud de borde de cada cubo se toma igual al diámetro de un átomo de Po; entonces se coloca otro cubo directamente sobre cada cubo en la primera capa y se alinea con ese cubo, formando de ese modo una segunda capa; después se añade el cubo directamente sobre los cubos de la segunda capa para formar una tercera capa, y así sucesivamente. Si un átomo de Po se pone en cada cubo con el núcleo atómico en el centro del cubo, se tiene la estructura del Po. *a)* Encuentre el volumen de un mol de Po. *b)* Encuentre el volumen del cubo que rodea a un átomo de Po en el sólido. *c)* Encuentre el diámetro de un átomo de Po. *d)* Para una nanopartícula esférica de Po cuyo diámetro es 2 nm, encuentre el número de átomos de Po presentes. *e)* Repita *d)* con una nanopartícula esférica de Po de 100 nm de diámetro. *f)* Para una nanopartícula cúbica de Po cuya longitud de borde es de 2 nm, calcule el porcentaje de átomos de Po que están en la superficie de la partícula. *g)* Repita *f)* con una partícula cúbica de Po de longitud de borde igual a 100 nm. (El porcentaje creciente de átomos en la superficie cuando el tamaño de partícula disminuye es una razón por la que las propiedades de los nanomateriales cambian con el tamaño.)

### Sección 1.5

**1.11** ¿Verdadero o falso? *a)* En la escala Celsius, el punto de ebullición del agua es un poco menor que  $100.00^\circ\text{C}$ . *b)* Al duplicar la temperatura absoluta de un gas ideal con volumen y cantidad de gas fijos se duplica la presión. *c)* El cociente  $PV/mT$  es el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. *d)* El cociente  $PV/nT$  es

el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. *e*) Todos los gases ideales tienen la misma densidad a 25°C y 1 bar. *f*) Todos los gases ideales tienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen a 25°C y 10 bar.

**1.12** Realice estas conversiones: *a*) 5.5 m<sup>3</sup> a cm<sup>3</sup>; *b*) 1.0 GPa a bar (donde 1 GPa ≡ 10<sup>9</sup> Pa); *c*) 1.000 hPa a torr (donde 1 hPa ≡ 10<sup>2</sup> Pa); *d*) 1.5 g/cm<sup>3</sup> a kg/m<sup>3</sup>.

**1.13** En la figura 1.2, si los niveles de mercurio en los brazos izquierdo y derecho del manómetro son respectivamente 30.43 y 20.21 cm sobre el fondo del manómetro, y si la presión barométrica es 754.6 torr, encuentre la presión en el sistema. Ignore las correcciones de temperatura para las lecturas del manómetro y el barómetro.

**1.14** *a*) Un físico del siglo xvii construyó un barómetro de agua que se proyectaba a través de un agujero en el techo de su casa de manera que sus vecinos podrían predecir el clima por medio de la altura del agua. Suponga que a 25°C un barómetro de mercurio lee 30.0 pulg. ¿Cuál sería la altura correspondiente de la columna en un barómetro de agua? Las densidades del mercurio y del agua a 25°C son 13.53 y 0.997 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. *b*) ¿Qué presión en atmósferas corresponde a una lectura de barómetro de mercurio de 30.0 pulg a 25°C en una ubicación en la que  $g = 978 \text{ cm/s}^2$ ?

**1.15** Derive la ecuación (1.17) de la ecuación (1.18).

**1.16** *a*) ¿Cuál es la presión ejercida por 24.0 g de dióxido de carbono en un recipiente a 5.00 L a 0°C? *b*) Una regla práctica es que un mol de gas ocupa 1 pie<sup>3</sup> a temperatura y presión ambientes (25°C y 1 atm). Calcule el error porcentual en esta regla. Una pulgada = 1.54 cm.

**1.17** Una muestra de 65 mg de un gas ideal a 0.800 bar de presión tiene su volumen duplicado y su temperatura absoluta triplicada. Encuentre la presión final.

**1.18** Para cierto gas de hidrocarburo, 20.0 mg ejercen una presión de 24.7 torr en un recipiente de 500 cm<sup>3</sup> a 25°C. Encuentre la masa molar y el peso molecular, e identifique el gas.

**1.19** Encuentre la densidad de N<sub>2</sub> a 20°C y 0.667 bar.

**1.20** Para 1.0000 mol de gas N<sub>2</sub> a 0.00°C, se observan los siguientes volúmenes como función de la presión:

$P/\text{atm}$	1.0000	3.0000	5.0000
$V/\text{cm}^3$	22 405	7 461.4	4 473.1

Calcule y grafique  $PV/nT$  contra  $P$  para estos tres puntos y extrapole a  $P = 0$  para evaluar  $R$ .

**1.21** La densidad medida de cierta amina gaseosa a 0°C como función de la presión es:

$P/\text{atm}$	0.2000	0.5000	0.8000
$\rho/(\text{g/L})$	0.2796	0.7080	1.1476

Grafique  $P/\rho$  contra  $P$  y extrapole a  $P = 0$  para encontrar un peso molecular exacto. Identifique el gas.

**1.22** Luego de que 1.60 mol de gas NH<sub>3</sub> se pone en una caja de 1 600 cm<sup>3</sup> a 25°C, la caja se calienta hasta 500 K. En esta temperatura, el amoníaco se descompone parcialmente en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, y una medición de presión indica 4.85 MPa. Encuentre el número de moles de cada componente presente a 500 K.

**1.23** Un estudiante intenta combinar la ley de Boyle y la de Charles del modo siguiente. “Tenemos  $PV = K_1$  y  $V/T = K_2$ . Iguales multiplicados por iguales son iguales; la multiplicación de una ecuación por la otra produce  $PV^2/T = K_1K_2$ . El producto  $K_1K_2$  de dos constantes es

una constante, por lo que  $PV^2/T$  es una constante para una cantidad fija de gas ideal.” ¿Cuál es la falacia en este razonamiento?

**1.24** Compruebe que las ecuaciones  $PV/T = C_1$  para  $m$  constante y  $V/m = C_2$  para  $T$  y  $P$  constantes lleva a  $PV/mT =$  una constante.

**1.25** Cierta mezcla de gas está a una presión de 3 450 kPa y está compuesta de 20.0 g de O<sub>2</sub> y 30.0 g de CO<sub>2</sub>. Encuentre la presión parcial de CO<sub>2</sub>.

**1.26** Un bulbo de metano de 1.00 L a una presión de 10.0 kPa se conecta a un bulbo de hidrógeno de 3.00 L a 20.0 kPa; ambos bulbos están a la misma temperatura. *a*) Después de que los gases se mezclan, ¿cuál es la presión total? *b*) ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en la mezcla?

**1.27** Un estudiante descompone KClO<sub>3</sub> y colecta 36.5 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> sobre agua a 23°C. El barómetro del laboratorio lee 751 torr. La presión de vapor del agua a 23°C es 21.1 torr. Encuentre el volumen que el oxígeno seco ocuparía a 0°C y 1.000 atm.

**1.28** Dos bulbos evacuados de igual volumen se conectan mediante un tubo de volumen insignificante. Un bulbo se coloca en un baño a temperatura constante de 200 K y el otro en un baño a 300 K, y luego se inyecta 1.00 mol de un gas ideal en el sistema. Encuentre el número final de moles de gas en cada bulbo.

**1.29** Una bomba de difusión de aceite con ayuda de un alto vacío mecánico produce con facilidad un “vacío” con una presión de 10<sup>-6</sup> torr. Varias bombas de vacíos especiales reducen  $P$  a 10<sup>-11</sup> torr. A 25°C, calcule el número de moléculas por cm<sup>3</sup> en un gas a *a*) 1 atm, *b*) 10<sup>-6</sup> torr y *c*) 10<sup>-11</sup> torr.

**1.30** Cierta mezcla de He y Ne en un bulbo de 356 cm<sup>3</sup> pesa 0.1480 g y está a 20.0 °C y 748 torr. Encuentre la masa y la fracción molar de He presentes.

**1.31** El radio de la Tierra es de  $6.37 \times 10^6$  m. Determine la masa de la atmósfera terrestre. (Ignore la dependencia de  $g$  respecto de la altura.)

**1.32** *a*) Si  $10^5 P/\text{bar} = 9.4$ , ¿cuál es el valor de  $P$ ? *b*) Si  $10^{-2} T/\text{K} = 4.60$ , ¿cuál es el valor de  $T$ ? *c*) Si  $P/(10^3 \text{ bar}) = 1.2$ , ¿cuál es el valor de  $P$ ? *d*) Si  $10^3 (\text{K}/T) = 3.20$ , ¿cuál es el valor de  $T$ ?

**1.33** Cierta mezcla de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> tiene una densidad de 1.185 g/L a 25°C y 101.3 kPa. Encuentre la fracción molar de O<sub>2</sub> en la mezcla. (*Sugerencia:* Los datos dados y la incógnita son todas propiedades intensivas, por lo que el problema se resuelve al considerar cualquier cantidad fija conveniente de mezcla.)

**1.34** Las fracciones molares de los componentes principales de aire seco a nivel del mar son  $x_{\text{N}_2} = 0.78$ ,  $x_{\text{O}_2} = 0.21$ ,  $x_{\text{Ar}} = 0.0093$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.0004$ . *a*) Encuentre la presión parcial de cada uno de estos gases en aire seco a 1.00 atm y 20°C. *b*) Encuentre la masa de cada uno de estos gases en un cuarto de 15 pies × 20 pies × 10 pies a 20°C si el barómetro registra 740 torr y la humedad relativa es cero. Además, encuentre la densidad del aire en el cuarto. ¿Quién tiene la masa mayor, usted o el aire en el cuarto de este problema?

## Sección 1.6

**1.35** En la figura 1.15, marque todos los puntos donde  $df/dx$  es cero y encierre en un círculo cada porción de la curva donde  $df/dx$  es negativa.

**1.36** Sea  $y = x^2 + x - 1$ . Encuentre la pendiente de la curva  $y$  contra  $x$  en  $x = 1$  dibujando la recta tangente a la gráfica en  $x = 1$  y encontrando su pendiente. Compare su resultado con la pendiente exacta encontrada mediante cálculo.

**1.37** Encuentre  $d/dx$  de a)  $2x^3e^{-3x}$ ; b)  $4e^{-3x^2} + 12$ ; c)  $\ln 2x$ ; d)  $1/(1-x)$ ; e)  $x/(x+1)$ ; f)  $\ln(1-e^{-2x})$ ; g)  $\sin^2 3x$ .

**1.38** a) Encuentre  $dy/dx$  si  $xy = y - 2$ . b) Encuentre  $d^2(x^2e^{3x})/dx^2$ . c) Encuentre  $dy$  si  $y = 5x^2 - 3x + 2/x - 1$ .

**1.39** Con una calculadora, encuentre: a)  $\lim_{x \rightarrow 0} x^x$  para  $x > 0$  y b)  $\lim_{x \rightarrow 0} (1+x)^{1/x}$ .

**1.40** a) Evalúe la primera derivada de la función  $y = e^{x^2}$  en  $x = 2$  con una calculadora para evaluar  $\Delta y/\Delta x$  para  $\Delta x = 0.1, 0.01, 0.001$ , etc. Advertida la pérdida de cifras significativas en  $\Delta y$  conforme  $\Delta x$  disminuye. Si cuenta con una calculadora programable, puede tratar de programar este problema. b) Compare su resultado en a) con la respuesta exacta.

**1.41** Encuentre  $\partial/\partial y$  de: a)  $5x^2 + y + \sin(axy) + 3$ ; b)  $\cos(by^2z)$ ; c)  $xe^{xy}$  d)  $\tan(3x+1)$ ; e)  $1/(e^{-ay} + 1)$ ; f)  $f(x)g(y)h(z)$ .

**1.42** Tome  $(\partial/\partial T)_{P,n}$  de a)  $nRT/P$  y b)  $P/nRT^2$  (donde  $R$  es una constante).

**1.43** a) Si  $y = 4x^3 + 6x$ , encuentre  $dy$ . b) Si  $z = 3x^2y^3$ , encuentre  $dz$ . c) Si  $P = nRT/V$ , donde  $R$  es una constante y todas las demás cantidades son variables, encuentre  $dP$ .

**1.44** Si  $c$  es una constante y todas las demás letras son variables, encuentre a)  $d(PV)$ ; b)  $d(1/T)$ ; c)  $d(cT^2)$ ; d)  $d(U + PV)$ .

**1.45** Sea  $z = x^5/y^3$ . Evalúe las cuatro segundas derivadas parciales de  $z$ ; verifique que  $\partial^2z/(\partial x \partial y) = \partial^2z/(\partial y \partial x)$ .

**1.46** a) Para un gas ideal, use una ecuación como la (1.30) para demostrar que  $dP = P(n^{-1}dn + T^{-1}dT - V^{-1}dV)$  (la cual puede escribirse como  $d \ln P = d \ln n + d \ln T - d \ln V$ ). b) Suponga que 1.0000 mol de gas ideal a 300.00 K en un recipiente de 30.000 L tiene su temperatura incrementada por 1.00 K y su volumen incrementado por 0.050 L. Con el resultado de a) estime el cambio en la presión,  $\Delta P$ . c) Calcule  $\Delta P$  exactamente para el cambio en b) y compárelo con la estimación dada por  $dP$ .

## Sección 1.7

**1.47** Encuentre el volumen molar de un gas ideal a 20.0°C y 1.000 bar.

**1.48** a) Escriba la ecuación de Van der Waals (1.39) con el volumen molar en vez de  $V$  y  $n$ . b) Si se usan bars, centímetros cúbicos, moles y kelvins como unidades de  $P$ ,  $V$ ,  $n$  y  $T$ , proporcione las unidades de  $a$  y de  $b$  en la ecuación de Van der Waals.

**1.49** Para un líquido que obedece la ecuación de estado (1.40), encuentre expresiones para  $\alpha$  y  $\kappa$ .

**1.50** Para  $H_2O$  a 50°C y 1 atm,  $\rho = 0.98804 \text{ g/cm}^3$  y  $\kappa = 4.4 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . a) Encuentre el volumen molar de agua a 50°C y 1 atm. b) Determine el volumen molar de agua a 50°C y 100 atm. Ignore la dependencia de  $\kappa$  de la presión.

**1.51** Para un gas ideal: a) trace algunas isobaras sobre un diagrama  $V_m-T$  y b) dibuje algunas isocoras sobre un diagrama  $P-T$ .

**1.52** Un gas hipotético obedece la ecuación de estado  $PV = nRT(1 + aP)$ , donde  $a$  es una constante. Para este gas: a) muestre que  $\alpha = 1/T$  y  $\kappa = 1/P(1 + aP)$  y b) verifique que  $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$ .

**1.53** Con las siguientes densidades de agua como función de  $T$  y  $P$  estime  $\alpha$ ,  $\kappa$  y  $(\partial P/\partial T)_{V_m}$  para agua a 25°C y 1 atm: 0.997044 g/cm<sup>3</sup> a 25°C y 1 atm; 0.996783 g/cm<sup>3</sup> a 26°C y 1 atm; 0.997092 g/cm<sup>3</sup> a 25°C y 2 atm.

**1.54** Al trazar rectas tangentes y medir sus pendientes, con la figura 1.14 estime para agua: a)  $\alpha$  a 100°C y 500 bar, y b)  $\kappa$  a 300°C y 2 000 bar.

**1.55** Para  $H_2O$  a 17°C y 1 atm,  $\alpha = 1.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $\kappa = 4.7 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ . Un recipiente cerrado y rígido está completamente lleno con agua líquida a 14°C y 1 atm. Si la temperatura se eleva a 20°C, estime la presión en el recipiente. Ignore las dependencias de  $\alpha$  y  $\kappa$  de la presión y la temperatura.

**1.56** Dé una explicación molecular de cada uno de los siguientes hechos. a) En sólidos y líquidos,  $\kappa$  suele disminuir con el aumento de presión. b) En sólidos y líquidos  $(\partial \kappa/\partial T)_P$  suele ser positiva.

**1.57** Estime el incremento de presión necesario para disminuir isotérmicamente 1% el volumen de una atmósfera de a) un sólido común con  $\kappa = 5 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ; b) un líquido común con  $\kappa = 1 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ .

## Sección 1.8

**1.58** a) Evalúe  $\sum_{j=0}^4 (2j + 1)$ . b) Escriba la expresión  $x_1V_1 + x_2V_2 + \dots + x_sV_s$  con notación de sumatoria. c) Escriba aparte los términos individuales de la doble sumatoria  $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=4}^6 b_{ij}$ .

**1.59** Demuestre las identidades de sumatoria en (1.50) y (1.51). (Sugerencia: Escriba aparte los términos individuales de la sumatoria.)

**1.60** Evalúe: a)  $\int_3^{-2} (2V + 5V^2) dV$ ; b)  $\int_2^4 V^{-1} dV$ ; c)  $\int_1^\infty V^{-3} dV$ ; d)  $\int_0^{\pi/2} x^2 \cos x^3 dx$ .

**1.61** Encuentre a)  $\int \sin ax dx$ ; b)  $\int_0^\pi \sin ax dx$ ; c)  $(d/da) \int_0^\pi \sin ax dx$ ; d)  $\int (a/T^2) dT$ .

**1.62** Para  $H_2O(l)$  a 50°C y 1 atm,  $\alpha = 4.576 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa = 44.17 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , y  $V_m = 18.2334 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . a) Estime  $V_{m,H_2O}$  a 52°C y 1 atm, y compare el resultado con el valor experimental de 18.2504 cm<sup>3</sup>/mol. Ignore la dependencia de la temperatura de  $\alpha$ . b) Estime  $V_{m,H_2O}$  a 50°C y 200 bar y compárelo con el valor experimental de 18.078 cm<sup>3</sup>/mol.

**1.63** Establezca si cada una de las expresiones que siguen es un número o una función de  $x$ : a)  $\int e^{x^2} dx$ ; b)  $\int_1^2 e^{x^2} dx$ ; c)  $\sum_{x=1}^{203} e^{x^2}$ .

**1.64** ¿En cuál de las siguientes es  $t$  una variable muda? a)  $\int e^{t^2} dt$ ; b)  $\int_0^3 e^{t^2} dt$ ; c)  $\sum_{t=1}^{100} t^5$ .

**1.65** a) Si  $df(x)/dx = 2x^3 + 3e^{5x}$ , encuentre  $f(x)$ . b) Si  $\int f(x) dx = 3x^8 + C$ , donde  $C$  es una constante, encuentre  $f(x)$ .

**1.66** a) Con una calculadora programable o una computadora obtenga aproximaciones a la integral  $\int_2^3 x^2 dx$  evaluando la sumatoria (1.58) para  $\Delta x = 0.1, 0.01$  y  $0.001$ ; tome los valores  $x_i$  en el extremo izquierdo de cada subintervalo. Compare sus resultados con el valor exacto. b) Con (1.58) y  $\Delta x = 0.01$  obtenga un valor aproximado de  $\int_0^1 e^{-x^2} dx$ .

**1.67** a) Encuentre  $\log_{10} (4.2 \times 10^{1750})$ . b) Determine  $\ln (6.0 \times 10^{-200})$ . c) Si  $\log_{10} y = -138.265$ , encuentre  $y$ . d) Si  $\ln z = 260.433$ , determine  $z$ .

**1.68** Encuentre a)  $\log_2 32$  y b)  $\log_{43} 1$ .

## General

**1.69** Clasifique cada propiedad como intensiva o extensiva; a) temperatura, b) masa, c) densidad, d) intensidad de campo eléctrico, e)  $\alpha$  y f) fracción molar de un componente.

**1.70** Para gas  $O_2$  en equilibrio térmico con azufre hirviendo, se encuentran los siguientes valores de  $PV_m$  contra  $P$ :

$P/\text{torr}$	1 000	500	250
$PV_m/(\text{L atm mol}^{-1})$	59.03	58.97	58.93

(Como  $P$  tiene unidades de presión,  $P/\text{torr}$  es adimensional.) A partir de una gráfica de estos datos, encuentre el punto de ebullición del azufre.

**1.71** ¿Verdadero o falso? *a)* Todo sistema aislado es cerrado. *b)* Todo sistema cerrado es aislado. *c)* Para una cantidad fija de un gas ideal, el producto  $PV$  permanece constante durante cualquier proceso. *d)* La presión de una mezcla de gas no ideal es igual a la suma de las presiones parciales definidas por  $P_i \equiv x_i P$ . *e)*  $dy/dx$  es igual a  $\Delta y/\Delta x$  para todas las funciones  $y$ . *f)*  $dy/dx$  es igual a  $\Delta y/\Delta x$  sólo en funciones que varían linealmente con  $x$  de acuerdo con  $y = mx + b$ . *g)*  $\ln(b/a) = -\ln(a/b)$ . *h)* Si  $\ln x$  es negativa, entonces  $x$  yace entre 0 y 1. *i)* Las isoterms de gas ideal más allá de los ejes de la gráfica de  $P$  contra  $V$  corresponden a temperaturas más altas. *j)* La derivada parcial  $(\partial P/\partial T)_V$  es una cantidad infinitesimalmente pequeña. *k)* Si  $G$  es una función de  $T$  y  $P$ , entonces  $dG = (\partial G/\partial T)_P + (\partial G/\partial P)_T$ .



# La primera ley de la termodinámica

El capítulo 1 introdujo parte del vocabulario de la termodinámica y definió la importante función de estado temperatura. Otra función de estado clave en termodinámica es la energía interna  $U$ , cuya existencia se postula en la primera ley de la termodinámica; esta ley es el tema principal del capítulo 2. La primera ley establece que la energía total de un sistema más sus alrededores permanece constante (se conserva). Muy relacionada con la energía interna está la función de estado entalpía  $H$ , definida en la sección 2.5. Otras importantes funciones de estado en este capítulo son las capacidades caloríficas a volumen constante y a presión constante,  $C_V$  y  $C_P$  (sección 2.6), las cuales proporcionan las tasas de cambio de la energía interna y la entalpía con la temperatura [ecuación (2.53)]. Como preámbulo al tema principal de este capítulo, la sección 2.1 repasa la mecánica clásica.

La energía interna de un sistema termodinámico es la suma de las energías moleculares, como se verá en detalle en la sección 2.11. *La energía es un concepto clave en todas las áreas de la fisicoquímica.* En la química cuántica, un paso básico para calcular las propiedades moleculares es resolver la ecuación de Schrödinger, que proporciona los niveles de energía permitidos de una molécula. En mecánica estadística, la clave para evaluar las propiedades termodinámicas a partir de propiedades moleculares es encontrar la función de partición, la cual es una cierta suma sobre los niveles de energía del sistema. La velocidad de una reacción química depende en gran medida de la energía de activación de la reacción. De forma más general, la cinética de una reacción está determinada por la superficie de energía potencial de la reacción.

La importancia de la energía en la economía es obvia. El consumo mundial de energía aumentó de  $3.0 \times 10^{20}$  J en 1980 a  $4.9 \times 10^{20}$  J en 2005, y los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural) suministraron 86% del total en 2005.

Las transformaciones de energía desempeñan un papel indispensable en el funcionamiento de los organismos biológicos.

## 2.1 MECÁNICA CLÁSICA

Dos conceptos importantes en termodinámica son trabajo y energía. Como estos conceptos se originaron en la mecánica clásica, se repasa este tema antes de continuar con la termodinámica.

La **mecánica clásica** (formulada por primera vez por el alquimista, teólogo, físico y matemático Isaac Newton) trata con las leyes de movimiento de cuerpos macroscópicos cuyas velocidades son pequeñas comparadas con la velocidad de la luz  $c$ . Para objetos con velocidades no pequeñas comparadas con  $c$ , debe usarse la **mecánica relativista** de Einstein. En vista de que los sistemas termodinámicos que consideramos no se mueven a altas velocidades, no necesitamos preocuparnos por los efectos relativistas. Para objetos no macroscópicos (por ejemplo, electrones) debe usarse la **mecánica cuántica**. Los sistemas termodinámicos son de tamaño macroscópico, por lo que no necesitamos la mecánica cuántica en este momento.

### Segunda ley de Newton

La ecuación fundamental de la mecánica clásica es la **segunda ley del movimiento de Newton**:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (2.1)^*$$

## SUMARIO

- 2.1 Mecánica clásica
- 2.2 Trabajo  $P$ - $V$
- 2.3 Calor
- 2.4 La primera ley de la termodinámica
- 2.5 Entalpía
- 2.6 Capacidades caloríficas
- 2.7 Los experimentos de Joule y de Joule-Thomson
- 2.8 Gases perfectos y la primera ley
- 2.9 Cálculo de cantidades de la primera ley
- 2.10 Funciones de estado e integrales de línea
- 2.11 La naturaleza molecular de la energía interna
- 2.12 Resolución de problemas
- 2.13 Resumen

## Capítulo 2

La primera ley de la termodinámica

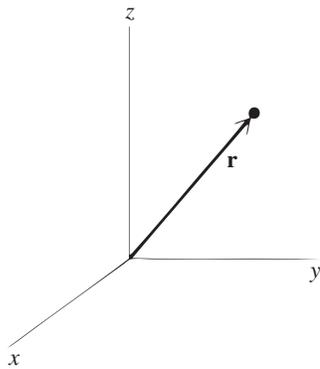


Figura 2.1

El vector desplazamiento  $\mathbf{r}$  desde el origen hasta una partícula.

donde  $m$  es la masa de un cuerpo,  $\mathbf{F}$  es la suma vectorial de todas las fuerzas que actúan sobre él en algún momento y  $\mathbf{a}$  es la aceleración que el cuerpo experimenta en dicho momento.  $\mathbf{F}$  y  $\mathbf{a}$  son vectores, como se indica con las letras en negrita. Los **vectores** tienen tanto magnitud como dirección. Los **escalares** (por ejemplo,  $m$ ) sólo tienen una magnitud. Para definir la aceleración se establece un sistema de coordenadas con tres ejes mutuamente perpendiculares  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Sea  $\mathbf{r}$  el vector desde el origen de coordenadas hasta la partícula (figura 2.1). La **velocidad**  $\mathbf{v}$  de las partículas es la tasa instantánea de cambio de su vector de posición  $\mathbf{r}$  respecto del tiempo:

$$\mathbf{v} \equiv d\mathbf{r}/dt \quad (2.2)^*$$

La magnitud (longitud) del vector  $\mathbf{v}$  es la **rapidez**  $v$  de la partícula. La **aceleración**  $\mathbf{a}$  de la partícula es la tasa de cambio instantánea de su velocidad:

$$\mathbf{a} \equiv d\mathbf{v}/dt = d^2\mathbf{r}/dt^2 \quad (2.3)^*$$

Un vector en el espacio tridimensional tiene tres componentes, una a lo largo de cada eje de coordenadas. La igualdad de vectores significa igualdad de sus componentes correspondientes, por lo que una ecuación vectorial equivale a tres ecuaciones escalares. Así, la segunda ley de Newton  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  equivale a las tres ecuaciones

$$F_x = ma_x, \quad F_y = ma_y, \quad F_z = ma_z \quad (2.4)$$

donde  $F_x$  y  $a_x$  son las componentes  $x$  de la fuerza y de la aceleración. La componente  $x$  del vector de posición  $\mathbf{r}$  es tan sólo  $x$ , el valor de la coordenada  $x$  de la partícula. Por tanto, (2.3) produce  $a_x = d^2x/dt^2$ , y (2.4) se convierte en

$$F_x = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad F_y = m \frac{d^2y}{dt^2}, \quad F_z = m \frac{d^2z}{dt^2} \quad (2.5)$$

El *peso*  $W$  de un cuerpo es la fuerza gravitacional que la Tierra ejerce sobre él. Si  $g$  es la aceleración debida a la gravedad, la segunda ley de Newton da

$$W = mg \quad (2.6)$$

### Unidades

En 1960, la Conferencia General sobre Pesos y Medidas recomendó un solo sistema de unidades para aplicarse en la ciencia. Este sistema recibe el nombre de **Sistema Internacional de Unidades** (*Système International d'Unités*), abreviado **SI**. En mecánica, el SI usa metros (m) para longitud, kilogramos (kg) para masa y segundos (s) para tiempo. Una fuerza que produce una aceleración de un metro por segundo<sup>2</sup> cuando se aplica a una masa de un kilogramo se define como un **newton** (N):

$$1 \text{ N} \equiv 1 \text{ kg m/s}^2 \quad (2.7)$$

Si se siguen las unidades del SI, las presiones siempre se indican en newton/metro<sup>2</sup> (pascuales). Sin embargo, parece claro que muchos científicos continuarán con unidades tales como atmósferas y torrs durante muchos años por venir. La bibliografía científica actual recurre cada vez más a unidades del SI, pero, como muchas unidades ajenas al SI seguirán presentes, es útil conocer las unidades del SI y las demás que se usan de manera común. Las unidades del SI para algunas cantidades ya mencionadas son metros cúbicos (m<sup>3</sup>) para volumen, kg/m<sup>3</sup> para densidad, pascuales para presión, grados kelvin para temperatura, moles para cantidad de sustancia y kg/mol para masa molar.

### Trabajo

Suponga que una fuerza  $\mathbf{F}$  actúa sobre un cuerpo mientras experimenta un desplazamiento infinitesimal  $dx$  en la dirección  $x$ . La cantidad infinitesimal de **trabajo**  $dw$  aplicada sobre el cuerpo por la fuerza  $\mathbf{F}$  se define como

$$dw \equiv F_x dx \quad (2.8)^*$$

donde  $F_x$  es la componente de la fuerza en la dirección del desplazamiento. Si el desplazamiento infinitesimal tiene componentes en las tres direcciones, entonces

$$dw \equiv F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (2.9)$$

Considere ahora un desplazamiento no infinitesimal. En aras de la sencillez, digamos que la partícula se mueve en una dimensión. Sobre la partícula actúa una fuerza  $F(x)$  cuya magnitud depende de la posición de la partícula. Como se usa una dimensión,  $F$  sólo tiene una componente y no necesita considerarse un vector. El trabajo  $w$  que  $F$  aplica durante el desplazamiento de la partícula de  $x_1$  a  $x_2$  es la suma de las cantidades infinitesimales de trabajo (2.8) aplicado durante el desplazamiento:  $w = \sum F(x) dx$ . Pero esta suma de cantidades infinitesimales es la definición de la integral definida [ecuación (1.59)], por lo que

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (2.10)$$

En el caso especial de que  $F$  sea constante durante el desplazamiento, (2.10) se convierte en

$$w = F(x_2 - x_1) \quad \text{para } F \text{ constante} \quad (2.11)$$

De acuerdo con (2.8), las unidades de trabajo son de fuerza por longitud. La unidad SI de trabajo es el **joule** (J):

$$1 \text{ J} \equiv 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \quad (2.12)$$

La *potencia*  $P$  se define como la tasa a la cual se realiza el trabajo. Si un agente efectúa trabajo  $dw$  en el tiempo  $dt$ , entonces  $P \equiv dw/dt$ . La unidad SI de la potencia es el *watt* (W):  $1 \text{ W} \equiv 1 \text{ J/s}$ .

## Energía mecánica

A continuación se demostrará el *teorema del trabajo-energía*. Sea  $\mathbf{F}$  la fuerza total que actúa sobre una partícula, y considere que la partícula se mueve de un punto 1 a un punto 2. La integración de (2.9) proporciona el trabajo total realizado sobre la partícula:

$$w = \int_1^2 F_x dx + \int_1^2 F_y dy + \int_1^2 F_z dz \quad (2.13)$$

Según la segunda ley de Newton,  $F_x = ma_x = m(dv_x/dt)$ . Además,  $dv_x/dt = (dv_x/dx)(dx/dt) = (dv_x/dx)v_x$ . Por tanto,  $F_x = mv_x(dv_x/dx)$ , con ecuaciones similares para  $F_y$  y  $F_z$ . Se tiene  $F_x dx = mv_x dv_x$ , y (2.13) se convierte en

$$\begin{aligned} w &= \int_1^2 mv_x dv_x + \int_1^2 mv_y dv_y + \int_1^2 mv_z dv_z \\ w &= \frac{1}{2}m(v_{x2}^2 + v_{y2}^2 + v_{z2}^2) - \frac{1}{2}m(v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ahora se define la **energía cinética**  $K$  de la partícula como

$$K \equiv \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2.15)*$$

El lado derecho de (2.14) es la energía cinética final  $K_2$  menos la energía cinética inicial  $K_1$ :

$$w = K_2 - K_1 = \Delta K \quad \text{sist. de una partícula} \quad (2.16)$$

donde  $\Delta K$  es el cambio en la energía cinética. El *teorema del trabajo-energía* (2.16) establece que el trabajo sobre la partícula por la fuerza que actúa sobre ella es igual al cambio en la energía cinética de la partícula. Es válido por la forma en que se define la energía cinética.

Además de la energía cinética hay otro tipo de energía en mecánica clásica. Suponga que lanzamos un cuerpo hacia arriba en el aire. Conforme asciende, su energía cinética disminuye, hasta alcanzar cero en el punto más alto. ¿Qué sucede con la energía cinética que el cuerpo pierde cuando asciende? Se demuestra que conviene introducir la noción de un *campo* (en este caso, un campo gravitacional) y decir que la reducción en energía cinética del cuerpo se acompaña por un incremento correspondiente en la *energía potencial* del campo. Del mismo modo, cuando el cuerpo cae de regreso a la Tierra, gana energía cinética y el campo gravitacional pierde una cantidad correspondiente de energía potencial. Por lo general no se hace referencia

explícita al campo, sino tan sólo se atribuye cierta cantidad de energía potencial al cuerpo mismo, cantidad que depende de la ubicación del cuerpo en el campo.

Para poner el concepto de energía potencial sobre una base cuantitativa, se procede del siguiente modo. Considere que las fuerzas que actúan sobre la partícula dependen sólo de la posición de la partícula y no de su velocidad, del tiempo o cualquier otra variable. Una fuerza de este tipo  $\mathbf{F}$  con  $F_x(x, y, z)$ ,  $F_y = F_y(x, y, z)$ ,  $F_z = F_z(x, y, z)$ , se llama *fuerza conservativa*, por una razón que veremos dentro de poco. Algunos ejemplos de fuerzas conservativas son las gravitacionales, las eléctricas y la fuerza de la ley de Hooke de un resorte. Algunas fuerzas no conservativas son la resistencia del aire, la fricción y la fuerza que se ejerce al patear un balón de fútbol. Para una fuerza conservativa, definimos la **energía potencial**  $V(x, y, z)$  como una función de  $x$ ,  $y$  y  $z$  cuyas derivadas parciales satisfacen

$$\frac{\partial V}{\partial x} \equiv -F_x, \quad \frac{\partial V}{\partial y} \equiv -F_y, \quad \frac{\partial V}{\partial z} \equiv -F_z \quad (2.17)$$

Como sólo se definen las derivadas parciales de  $V$ ,  $V$  por sí misma tiene una constante aditiva arbitraria. Es posible fijar el nivel cero de energía potencial en cualquier lugar que se quiera.

De (2.13) y (2.17) se sigue que

$$w = - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial x} dx - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial y} dy - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial z} dz \quad (2.18)$$

Como  $dV = (\partial V/\partial x) dx + (\partial V/\partial y) dy + (\partial V/\partial z) dz$  [ecuación (1.30)], se tiene

$$w = - \int_1^2 dV = -(V_2 - V_1) = V_1 - V_2 \quad (2.19)$$

Pero la ecuación (2.16) produce  $w = K_2 - K_1$ . En consecuencia,  $K_2 - K_1 = V_1 - V_2$ , o

$$K_1 + V_1 = K_2 + V_2 \quad (2.20)$$

Cuando sólo actúan fuerzas conservativas, la suma de la energía cinética y la energía potencial de la partícula permanece constante durante el movimiento. Ésta es la ley de conservación de la energía mecánica. Con  $E_{\text{mec}}$  para la **energía mecánica** total, se tiene

$$E_{\text{mec}} = K + V \quad (2.21)$$

Si sólo actúan fuerzas conservativas,  $E_{\text{mec}}$  permanece constante.

¿Cuál es la energía potencial de un objeto en el campo gravitacional terrestre? Por ejemplo, si el eje  $x$  apunta hacia afuera desde la Tierra con el origen en la superficie terrestre, se tiene  $F_x = -mg$ ,  $F_y = F_z = 0$ . La ecuación (2.17) produce  $(\partial V/\partial x) = mg$ ,  $\partial V/\partial y = 0 = \partial V/\partial z$ . La integración da  $V = mgx + C$ , donde  $C$  es una constante. (Al realizar la integración, se supone que la distancia del objeto sobre la superficie de la Tierra es lo bastante pequeña para que  $g$  se considere constante.) Se elige la constante arbitraria como cero y se obtiene

$$V = mgh \quad (2.22)$$

donde  $h$  es la altura del objeto sobre la superficie de la Tierra. Cuando un objeto cae a la Tierra, su energía potencial  $mgh$  disminuye y su energía cinética  $1/2mv^2$  aumenta. En tanto el efecto de la fricción del aire sea insignificante, la energía mecánica total  $K + V$  permanece constante cuando cae el objeto.

Se ha considerado un sistema de una partícula. Se cumplen resultados similares con un sistema de muchas partículas. (Para las deducciones, véase H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2a. ed., Addison-Wesley, 1980, secciones 1-2.) La energía cinética de un sistema de  $n$  partículas es la suma de las energías cinéticas de las partículas individuales:

$$K = K_1 + K_2 + \cdots + K_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 \quad (2.23)$$

Considere que las partículas ejercen fuerzas conservativas entre sí. La energía potencial  $V$  del sistema no es la suma de las energías potenciales de las partículas individuales. En cambio,  $V$

es una propiedad del sistema como una totalidad.  $V$  resultará ser la suma de las contribuciones debido a las interacciones por parejas entre partículas. Sea  $V_{ij}$  la contribución a  $V$  debido a las fuerzas que actúan entre las partículas  $i$  y  $j$ . Se encuentra

$$V = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij} \quad (2.24)$$

La doble suma indica que se suma sobre todos los pares de valores de  $i$  y  $j$  excepto aquellos con  $i$  igual o mayor que  $j$ . Se omiten los términos con  $i = j$  porque una partícula no ejerce una fuerza sobre sí misma. Además, sólo uno de los términos  $V_{12}$  y  $V_{21}$  se incluye, para evitar contar la interacción entre las partículas 1 y 2 dos veces. Por ejemplo, en un sistema de tres partículas,  $V = V_{12} + V_{13} + V_{23}$ . Si actúan fuerzas externas sobre las partículas del sistema, sus contribuciones a  $V$  también deben incluirse. [ $V_{ij}$  se define mediante ecuaciones similares a (2.17).]

Se encuentra que  $K + V = E_{\text{mec}}$  es constante para un sistema de muchas partículas en el que sólo actúan fuerzas conservativas.

La energía mecánica  $K + V$  es una medida del trabajo que el sistema puede efectuar. Cuando disminuye la energía cinética de una partícula, el teorema del trabajo-energía  $w = \Delta K$  [ecuación (2.16)] dice que  $w$ , el trabajo aplicado en ella, es negativo; es decir, la partícula realiza trabajo sobre los alrededores igual a su pérdida de energía cinética. Como la energía potencial es convertible a energía cinética, la energía potencial también puede convertirse a la larga en trabajo aplicado en los alrededores. La energía cinética se debe al movimiento. La energía potencial se debe a las posiciones de las partículas.

## EJEMPLO 2.1 Trabajo

Una mujer levanta poco a poco un objeto de 30.0 kg a una altura de 2.00 m sobre su posición inicial. Encuentre el trabajo realizado por la mujer sobre el objeto y el trabajo hecho por la Tierra.

La fuerza ejercida por la mujer es igual al peso del objeto, el cual, a partir de la ecuación (2.6), es  $F = mg = (30.0 \text{ kg})(9.81 \text{ m/s}^2) = 294 \text{ N}$ . De (2.10) y de (2.11), el trabajo que la mujer efectúa sobre el objeto es

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = F\Delta x = (294 \text{ N})(2.00 \text{ m}) = 588 \text{ J}$$

La Tierra ejerce una fuerza igual y opuesta sobre el objeto comparada con el de la dama, por lo que la Tierra efectúa  $-588 \text{ J}$  de trabajo sobre el objeto. Este trabajo es negativo porque la fuerza y el desplazamiento están en direcciones opuestas. El trabajo total efectuado sobre el objeto por todas las fuerzas es cero. El teorema del trabajo-energía (2.16) produce  $w = \Delta K = 0$ , en concordancia con el hecho de que el objeto empezó en reposo y terminó en reposo. (Se dedujo el teorema del trabajo-energía para una sola partícula, pero también se aplica a un cuerpo perfectamente rígido.)

### Ejercicio

Una esfera de masa  $m$  se une a un resorte, el cual ejerce una fuerza  $F = -kx$  sobre la esfera, donde  $k$  (llamada la constante de fuerza) es una constante característica del resorte y  $x$  es el desplazamiento de la esfera desde su posición de equilibrio (la posición donde el resorte no ejerce fuerza sobre la esfera). Al principio, la esfera se encuentra en reposo en su posición de equilibrio. Encuentre la expresión para el trabajo  $w$  realizado por alguien que desplaza lentamente la esfera hasta una distancia final  $d$  de su posición de equilibrio. Calcule  $w$  si  $k = 10 \text{ N/m}$  y  $d = 6.0 \text{ cm}$ . (Respuesta:  $1/2kd^2$ ,  $0.018 \text{ J}$ .)

## 2.2 TRABAJO P-V

El trabajo en termodinámica se define como en mecánica clásica. Cuando una parte de los alrededores ejerce una fuerza macroscópicamente mensurable  $\mathbf{F}$  sobre la materia en el sistema

## Capítulo 2

La primera ley de la termodinámica

mientras esta materia se mueve a una distancia  $dx$  en el punto de aplicación de  $\mathbf{F}$ , entonces los alrededores efectuaron un **trabajo**  $dw = F_x dx$  [ecuación (2.8)] sobre el sistema, donde  $F_x$  es la componente de  $\mathbf{F}$  en dirección del desplazamiento.  $\mathbf{F}$  puede ser una fuerza mecánica, eléctrica o magnética, y puede actuar sobre el sistema y desplazarlo por completo o sólo en parte. Cuando  $F_x$  y el desplazamiento  $dx$  tienen la misma dirección, se efectúa trabajo positivo sobre el sistema:  $dw > 0$ . Cuando  $F_x$  y  $dx$  tienen direcciones opuestas,  $dw$  es negativo.

**Trabajo  $P$ - $V$  reversible**

La manera más común de efectuar trabajo en un sistema termodinámico es mediante un cambio en el volumen del sistema. Considere el sistema de la figura 2.2. El sistema consiste en el material contenido dentro del émbolo y las paredes del cilindro, y tiene presión  $P$ . Considere que la presión externa sobre el émbolo sin fricción también es  $P$ . Sobre el émbolo actúan fuerzas iguales y opuestas, y se encuentra en equilibrio mecánico. Considere que  $x$  denota la ubicación del émbolo. Si la presión externa sobre el émbolo se incrementa ahora en una cantidad infinitesimal, este incremento producirá un desequilibrio infinitesimal en las fuerzas sobre el émbolo. El émbolo se moverá hacia adentro en una distancia infinitesimal  $dx$ , con lo que disminuye el volumen del sistema e incrementa su presión hasta que la presión del sistema equilibre de nuevo la presión externa. Durante este proceso infinitesimal, el cual ocurre a una velocidad de cambio infinitesimal, el sistema estará infinitesimalmente cercano al equilibrio.

El émbolo, que es parte de los alrededores, ejerce una fuerza, la cual se denota mediante  $F_x$ , sobre la materia en el sistema en la frontera sistema-émbolo mientras esta materia se movió una distancia  $dx$ . Los alrededores realizaron, por tanto, trabajo  $dw = F_x dx$  sobre el sistema. Sea  $F$  la magnitud de la fuerza ejercida por el sistema sobre el émbolo. La tercera ley de Newton (acción = reacción) produce  $F = F_x$ . La definición  $P = F/A$  de la presión del sistema  $P$  da  $F_x = F = PA$ , donde  $A$  es el área de la sección transversal del émbolo. Por tanto, el trabajo  $dw = F_x dx$  sobre el sistema en la figura 2.2 es

$$dw = PA dx \quad (2.25)$$

El sistema tiene área de sección transversal  $A$  y longitud  $l = b - x$  (figura 2.2), donde  $x$  es la posición del émbolo y  $b$  es la posición del extremo fijo del sistema. El volumen de este sistema cilíndrico es  $V = Al = Ab - Ax$ . El cambio en el volumen del sistema cuando el émbolo se mueve por  $dx$  es  $dV = d(Ab - Ax) = -A dx$ . La ecuación (2.25) se convierte en

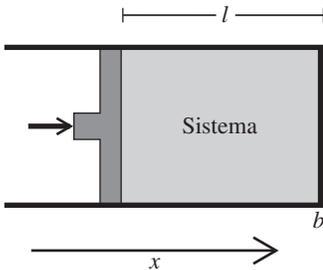
$$dw_{\text{rev}} = -P dV \quad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \quad (2.26)^*$$

El subíndice *rev* indica reversible. El significado de “reversible” se verá en breve. Implícitamente se supuso un sistema cerrado al derivar (2.26). Cuando la materia se transporta entre el sistema y los alrededores, el significado de trabajo se vuelve ambiguo; no se considerará este caso. Se derivó (2.26) para una forma particular de sistema, pero puede mostrarse que es válida para cualquier forma de sistema (véase *Kirkwood y Oppenheim*, sección 3-1).

Se derivó (2.26) considerando una contracción del volumen del sistema ( $dV < 0$ ). Para una expansión ( $dV > 0$ ), el émbolo se mueve hacia afuera (en dirección  $x$  negativa) y el desplazamiento  $dx$  de la materia en la frontera sistema-émbolo es negativo ( $dx < 0$ ). Como  $F_x$  es positivo (la fuerza ejercida por el émbolo sobre el sistema está en dirección  $x$  positiva), el trabajo  $dw = F_x dx$  de los alrededores sobre el sistema es negativo cuando el sistema se expande. En una expansión, el cambio de volumen del sistema sigue dado por  $dV = -A dx$  (donde  $dx < 0$  y  $dV > 0$ ), y (2.26) aún se cumple.

En una contracción, el trabajo sobre el sistema es positivo ( $dw > 0$ ). En una expansión, el trabajo sobre el sistema es negativo ( $dw < 0$ ). (En una expansión, el trabajo sobre los alrededores es positivo.)

Hasta ahora sólo se ha considerado un cambio de volumen infinitesimal. Suponga que se lleva a cabo un número infinito de cambios infinitesimales sucesivos en la presión externa. En cada uno de estos cambios, el volumen del sistema cambia en  $dV$  y el trabajo  $-P dV$  se efectúa sobre el sistema, donde  $P$  es el valor presente de la presión del sistema. El trabajo total  $w$  sobre el sistema es la suma de las cantidades infinitesimales de trabajo, y esta suma de cantidades infinitesimales es la siguiente integral definida:

**Figura 2.2**

Sistema confinado por un émbolo.

$$w_{\text{rev}} = - \int_1^2 P dV \quad \text{sistema cerrado, proceso reversible} \quad (2.27)$$

donde 1 y 2 son los estados inicial y final del sistema, respectivamente.

El cambio de volumen finito para el cual se aplica (2.27) consiste en un número infinito de pasos infinitesimales, y para efectuarse se necesita una cantidad infinita de tiempo. En este proceso, la diferencia entre las presiones en los dos lados del émbolo es siempre infinitesimalmente pequeña, así que nunca actúan fuerzas desequilibradas finitas y el sistema permanece infinitesimalmente cercano al equilibrio a lo largo del proceso. Además, el proceso puede invertirse en cualquier etapa mediante un cambio infinitesimal en las condiciones, a saber, cambiando infinitesimalmente la presión externa. La inversión del proceso llevará de nuevo tanto al sistema como a los alrededores a sus condiciones iniciales.

En un **proceso reversible**, el sistema siempre está infinitesimalmente cercano al equilibrio, y un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso para llevar de nuevo al sistema y a sus alrededores a sus estados iniciales. Un proceso reversible es evidentemente una idealización.

Las ecuaciones (2.26) y (2.27) se aplican sólo a expansiones y contracciones reversibles. De modo más preciso, se aplican a cambios de volumen mecánicamente reversibles. Podría ocurrir un proceso químicamente irreversible, como una reacción química, en el sistema durante la expansión, pero se aplican (2.26) y (2.27) en tanto las fuerzas mecánicas estén desequilibradas sólo infinitesimalmente.

El trabajo (2.27) efectuado en un cambio de volumen se denomina **trabajo P-V**. Más adelante se tratará con trabajo eléctrico y el trabajo de cambiar el área superficial del sistema, pero por ahora sólo se consideran sistemas con trabajo P-V.

Se definió el símbolo  $w$  para representar el trabajo de los alrededores *en* el sistema. Algunos textos utilizan  $w$  para indicar el trabajo hecho *por* el sistema sobre sus alrededores. En ese caso,  $w$  es el negativo del que se considera aquí.

## Integrales de línea

La integral  $\int_1^2 P dV$  en (2.27) no es una integral ordinaria. En un sistema cerrado de composición fija, la presión del sistema  $P$  es una función de su temperatura y volumen:  $P = P(T, V)$ . Para calcular  $w_{\text{rev}}$  debemos evaluar el negativo de

$$\int_1^2 P(T, V) dV \quad (2.28)$$

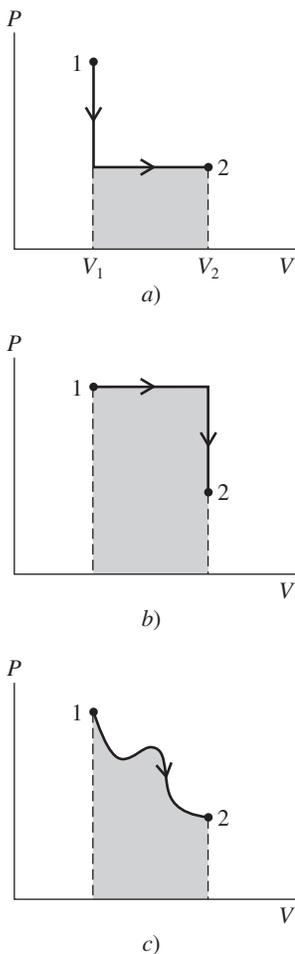
El integrando  $P(T, V)$  es una función de *dos* variables independientes  $T$  y  $V$ . En una integral definida ordinaria, el integrando es una función de *una* variable, y el valor de la integral definida ordinaria  $\int_a^b f(x) dx$  se determina una vez especificada la función  $f$  y los límites  $a$  y  $b$ . Por ejemplo,  $\int_1^3 x^2 dx = 3^3/3 - 1^3/3 = 26/3$ . En cambio, en  $\int_1^2 P(T, V) dV$ , ambas variables independientes  $T$  y  $V$  pueden variar durante el proceso de cambio de volumen, y el valor de la integral depende de cómo varíen  $T$  y  $V$ . Por ejemplo, si el sistema es un gas ideal, entonces  $P = nRT/V$  y  $\int_1^2 P(T, V) dV = nR \int_1^2 P(T/V) dV$ . Antes de evaluar  $\int_1^2 P(T/V) dV$  debe conocerse cómo cambian tanto  $T$  como  $V$  durante el proceso.

La integral (2.28) se denomina **integral de línea**. Algunas veces la letra  $L$  se pone bajo el signo de integral de una integral de línea. El valor de la integral de línea (2.28) se define como la suma de las cantidades infinitesimales  $P(T, V) dV$  para el proceso particular con que se va del estado 1 al 2. Esta suma es igual al área bajo la curva de la gráfica de  $P$  contra  $V$ . La figura 2.3 muestra tres de las muchas maneras en las cuales es posible efectuar un cambio de volumen reversible a partir del mismo estado inicial (estado 1 con presión  $P_1$  y volumen  $V_1$ ) y terminar en el mismo estado final (estado 2).

En el proceso *a*), primero se mantiene el volumen constante en  $V_1$  y se reduce la presión de  $P_1$  a  $P_2$  enfriando el gas. Después se mantiene la presión constante en  $P_2$  y se calienta el gas para expandirlo de  $V_1$  a  $V_2$ . En el proceso *b*), primero se mantiene  $P$  constante en  $P_1$  y se calienta el gas hasta que su volumen alcance  $V_2$ . Después se mantiene  $V$  constante en  $V_2$  y se enfría el

## Capítulo 2

La primera ley de la termodinámica

**Figura 2.3**

El trabajo  $w$  realizado sobre el sistema en un proceso reversible (las líneas gruesas) es igual a menos el área sombreada bajo la curva  $P$  contra  $V$ . El trabajo depende del proceso para ir del estado 1 al 2.

gas hasta que su presión descienda hasta  $P_2$ . En el proceso  $c$ ) las variables independientes  $V$  y  $T$  varían de manera irregular, como lo hace la variable dependiente  $P$ .

En cada proceso, la integral  $\int_1^2 P dV$  es igual al área sombreada bajo la curva  $P$  contra  $V$ . Estas áreas difieren claramente, y la integral  $\int_1^2 P dV$  también tiene valores diferentes para los procesos  $a$ ),  $b$ ) y  $c$ ). El trabajo reversible  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$  tiene así diferentes valores para cada proceso  $a$ ),  $b$ ) y  $c$ ). Se afirma que  $w_{\text{rev}}$  (que es igual a menos el área sombreada bajo la curva  $P$  contra  $V$ ) depende de la *trayectoria* para ir del estado 1 al estado 2, lo que significa que depende del proceso. Hay un número infinito de maneras de ir del estado 1 al estado 2, y  $w_{\text{rev}}$  puede tener cualquier valor positivo o negativo para un cambio de estado dado.

Las gráficas de la figura 2.3 implican equilibrio de presión dentro del sistema durante el proceso. En una expansión irreversible (véase después el ejemplo 2.2), el sistema quizá no tenga una presión bien definida individual, y no se puede graficar un proceso de este tipo sobre un diagrama  $P$ - $V$ .

**EJEMPLO 2.2 Trabajo  $P$ - $V$** 

Encuentre el trabajo  $w_{\text{rev}}$  para los procesos  $a$ ) y  $b$ ) de la figura 2.3 si  $P_1 = 3.00$  atm,  $V_1 = 500$  cm<sup>3</sup>,  $P_2 = 1.00$  atm y  $V_2 = 2\,000$  cm<sup>3</sup>. Además, determine  $w_{\text{rev}}$  para el inverso del proceso  $a$ ).

Se tiene  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$ . La integral de línea  $\int_1^2 P dV$  es igual al área bajo la curva  $P$  contra  $V$ . En la figura 2.3a), esta área es rectangular e igual a

$$(V_2 - V_1)P_2 = (2\,000 \text{ cm}^3 - 500 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ atm}) = 1\,500 \text{ cm}^3 \text{ atm}$$

En consecuencia,  $w_{\text{rev}} = -1\,500 \text{ cm}^3 \text{ atm}$ . Las unidades cm<sup>3</sup> atm no son muy comunes para trabajo, así que se convertirán en joules al multiplicar y dividir por el valor de la constante de gas  $R = 8.314$  J/(mol K) y  $R = 82.06$  cm<sup>3</sup> atm/(mol K) [ecuaciones (1.19) y (1.20)]:

$$w_{\text{rev}} = -1\,500 \text{ cm}^3 \text{ atm} \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -152 \text{ J}$$

Otro procedimiento es notar que no se efectúa trabajo durante la parte de volumen constante del proceso  $a$ ); todo el trabajo se realiza durante el segundo paso del proceso, en el cual  $P$  se mantiene constante a  $P_2$ . Por tanto,

$$\begin{aligned} w_{\text{rev}} &= -\int_1^2 P dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 V \Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= -P_2(V_2 - V_1) = -(1.00 \text{ atm})(1\,500 \text{ cm}^3) = -152 \text{ J} \end{aligned}$$

De igual manera, se encuentra para el proceso  $b$ ) que  $w = -4\,500 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -456 \text{ J}$  (véase el ejercicio en este ejemplo).

Los procesos  $a$ ) y  $b$ ) son expansiones. Por tanto, el sistema efectúa trabajo positivo sobre sus alrededores, y el trabajo  $w$  sobre el sistema es negativo en estos procesos.

En el inverso del proceso  $a$ ), todo el trabajo se efectúa en el primer paso, durante el cual  $P$  es constante a  $1.00$  atm, y  $V$  empieza en  $2\,000$  cm<sup>3</sup> y termina en  $500$  cm<sup>3</sup>. En consecuencia,  $w = -\int_{2\,000 \text{ cm}^3}^{500 \text{ cm}^3} (1.00 \text{ atm}) dV = -(1.00 \text{ atm})(500 \text{ cm}^3 - 2\,000 \text{ cm}^3) = 152 \text{ J}$ .

**Ejercicio**

Encuentre  $w_{\text{rev}}$  para el proceso  $b$ ) de la figura 2.3 con los valores de  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $P_2$ ,  $V_2$  dados para el proceso  $a$ ). (Respuesta:  $-4\,500 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -456 \text{ J}$ .)

**Trabajo irreversible  $P$ - $V$** 

En ocasiones no es posible calcular con la termodinámica el trabajo  $w$  en un cambio de volumen mecánicamente irreversible.

Por ejemplo, suponga que la presión externa sobre el émbolo en la figura 2.2 se reduce repentinamente en una cantidad finita y se mantiene fija de ahí en adelante. La presión interna en el émbolo es

entonces mayor que la presión externa en una cantidad finita, y el émbolo se acelera hacia fuera. Esta aceleración inicial del émbolo alejándose del sistema destruirá la presión uniforme en el gas encerrado. La presión del sistema será más baja cerca del émbolo que lejos de él. Además, la aceleración del émbolo produce turbulencia en el gas. Así, no puede darse una descripción termodinámica del estado del sistema.

Se tiene  $dw = F_x dx$ . En el trabajo  $P$ - $V$ ,  $F_x$  es la fuerza en la frontera del sistema-alrededores, en donde ocurre el desplazamiento  $dx$ . Esta frontera es la cara interior del émbolo, por lo que  $dw_{\text{irrev}} = -P_{\text{superf}} dV$ , donde  $P_{\text{superf}}$  es la presión que el sistema ejerce sobre la cara interior del émbolo. (Por la tercera ley de Newton,  $P_{\text{superf}}$  es también la presión que la cara interior del émbolo ejerce sobre el sistema.) Como no puede calcularse  $P_{\text{superf}}$  con la termodinámica durante la expansión turbulenta e irreversible, no es posible encontrar  $dw_{\text{irrev}}$  a partir de la termodinámica.

La ley de la conservación de la energía sirve para demostrar que, para un émbolo sin fricción (problema 2.22),

$$dw_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}} dV - dK_{\text{emb}} \quad (2.29)$$

donde  $P_{\text{ext}}$  es la presión externa sobre la cara exterior del émbolo, y  $dK_{\text{emb}}$ , el cambio infinitesimal en la energía cinética del émbolo. La forma integrada de (2.29) es  $w_{\text{irrev}} = -\int_1^2 P_{\text{ext}} dV - \Delta K_{\text{emb}}$ . Si se espera el tiempo suficiente, la energía cinética del émbolo se disipará por la fricción interna (viscosidad; véase la sección 15.3) en el gas. El gas se calentará y el émbolo a la larga quedará en reposo (quizá después de experimentar oscilaciones). Una vez que el émbolo quede en reposo, se tiene  $\Delta K_{\text{emb}} = 0 - 0 = 0$ , pues el émbolo empezó y terminó el proceso en reposo. Se tiene pues  $w_{\text{irrev}} = -\int_1^2 P_{\text{ext}} dV$ . Por tanto, puede encontrarse  $w_{\text{irrev}}$  luego de que el émbolo quede en reposo. Sin embargo, si parte de la energía cinética del émbolo se transfiere a algún otro cuerpo en los alrededores antes de que el émbolo quede en reposo, entonces la termodinámica no puede calcular el trabajo intercambiado entre el sistema y los alrededores. Hay más análisis al respecto en D. Kivelson e I. Oppenheim, *J. Chem. Educ.*, **43**, 233 (1966); G. L. Bertrand, *ibid.*, **82**, 874 (2005); E. A. Gislason y N. C. Craig, *ibid.*, **84**, 499 (2007).

## Resumen

Por ahora, se ha tratado sólo con trabajo realizado debido a un cambio de volumen. El trabajo realizado *sobre* un sistema cerrado en un proceso infinitesimal mecánicamente reversible es  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ . El trabajo  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$  depende de la trayectoria (el proceso) para ir de un estado inicial 1 a un estado final 2.

## 2.3 CALOR

Cuando entran en contacto dos cuerpos a temperaturas diferentes, a la larga alcanzan equilibrio térmico en una temperatura intermedia. Se afirma que el calor fluye del cuerpo más caliente al más frío. Considere que los cuerpos 1 y 2 tienen masas  $m_1$  y  $m_2$  a temperaturas iniciales  $T_1$  y  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$ ; sea  $T_f$  la temperatura final de equilibrio. Siempre que los dos cuerpos estén aislados del resto del universo y no ocurra cambio de fase o reacción química, se observa experimentalmente que se satisface la siguiente ecuación para todos los valores de  $T_1$  y  $T_2$ :

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) \equiv q \quad (2.30)$$

donde  $c_1$  y  $c_2$  son constantes (evaluadas experimentalmente) que dependen de la composición de los cuerpos 1 y 2. Se denomina  $c_1$  a la **capacidad calorífica específica** (o **calor específico**) del cuerpo 1. Se define  $q$ , la cantidad de **calor** que fluye del cuerpo 2 al cuerpo 1, igual a  $m_2 c_2 (T_2 - T_f)$ .

La unidad de calor común en el siglo XIX y principios del XX fue la **caloría** (cal), definida como la cantidad de calor necesaria para elevar un gramo de agua de 14.5 a 15.5°C a una presión de 1 atm. (Esta definición ya no se usa, como se verá en la sección 2.4.) Por definición,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C})$  a 15°C y 1 atm. Una vez definida la capacidad calorífica específica del agua, la capacidad calorífica específica  $c_2$  de cualquier otra sustancia puede encontrarse a partir de (2.30) con el agua como sustancia 1. Cuando se conocen las capacidades caloríficas, el calor  $q$  transferido en un proceso puede entonces calcularse de (2.30).

En realidad, (2.30) no se cumple exactamente, debido a que las capacidades caloríficas específicas de las sustancias son funciones de la temperatura y la presión. Cuando una cantidad infinitesimal de calor  $dq_p$  fluye a presión constante  $P$  hacia un cuerpo de masa  $m$  y capacidad calorífica específica a presión constante  $c_p$ , la temperatura del cuerpo se eleva en  $dT$  y

$$dq_p \equiv mc_p dT \quad (2.31)$$

donde  $c_p$  es una función de  $T$  y  $P$ . Al sumar los flujos infinitesimales de calor, se obtiene el calor total que fluyó como integral definida:

$$q_p = m \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad \text{sist. cerrado, } P \text{ const.} \quad (2.32)$$

Se omitió la dependencia de la presión de  $c_p$  porque  $P$  se mantuvo fija en el proceso. La cantidad  $mc_p$  es la *capacidad calorífica a presión constante*  $C_p$  del cuerpo:  $C_p \equiv mc_p$ . De (2.31) se tiene

$$C_p = dq_p/dT \quad (2.33)$$

La ecuación (2.30) se escribe con más precisión como

$$m_2 \int_{T_f}^{T_2} c_{p2}(T) dT = m_1 \int_{T_1}^{T_f} c_{p1}(T) dT = q_p \quad (2.34)$$

Si la dependencia de  $c_{p2}$  y  $c_{p1}$  de  $T$  es insignificante, (2.34) se reduce a (2.30).

Se dieron ejemplos en la sección 2.2 de maneras reversibles e irreversibles de hacer trabajo sobre un sistema. De igual modo, el calor puede transferirse reversible o irreversiblemente. Una transferencia reversible de calor requiere que la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos sea infinitesimal. Cuando hay una diferencia finita de temperatura entre los cuerpos, el flujo de calor es irreversible.

Dos cuerpos no necesitan estar en contacto físico directo para que el calor fluya de uno al otro. La radiación transfiere calor entre dos cuerpos a diferentes temperaturas (por ejemplo, el Sol y la Tierra). La transferencia ocurre por la emisión de ondas electromagnéticas de un cuerpo y la absorción de esas ondas por el segundo cuerpo. Una pared adiabática debe ser capaz de bloquear la radiación.

La ecuación (2.32) se escribió con la suposición implícita de que el sistema es cerrado ( $m$  fija). Al igual que ocurre con el trabajo, el significado de calor es ambiguo para sistemas abiertos. (Hay análisis de sistemas abiertos en R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison-Wesley, 1969, pp. 17-21.)

## 2.4 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Cuando una roca cae hacia la Tierra, su energía potencial se transforma en energía cinética. Cuando golpea la Tierra y queda en reposo, ¿qué pasó con su energía de movimiento? O considere una bola de billar que rueda sobre una mesa de billar. A la larga queda en reposo. De nuevo, ¿qué pasó con su energía de movimiento? O imagine que se agita cierta cantidad de agua en un matraz. A la larga el agua queda en reposo, y se pregunta de nuevo: ¿qué ocurrió con la energía de movimiento? Una medición cuidadosa revela un incremento muy ligero en la temperatura de la roca, la bola de billar y el agua (y en sus alrededores inmediatos). Si se sabe que la materia se compone de moléculas, es fácil suponer que las energías cinéticas macroscópicas de movimiento de la roca, la bola y el agua se convirtieron en energía en el nivel molecular. Las energías moleculares promedio de traslación, rotación y vibración en los cuerpos se incrementaron un poco, y estos aumentos se reflejaron en los incrementos de temperatura.

En consecuencia, se asigna una **energía interna**  $U$  a un cuerpo, además de su energía cinética macroscópica  $K$  y la energía potencial  $V$ , que vimos en la sección 2.1. Esta energía interna consiste en energías moleculares traslacional, rotacional, vibracional y electrónica; la energía relativista de masa en reposo  $m_{\text{rep}}c^2$  de los electrones y los núcleos; y la energía potencial de interacción entre las moléculas. Estas energías se examinan en la sección 2.11.

La energía total  $E$  de un cuerpo es entonces

$$E = K + V + U \quad (2.35)$$

donde  $K$  y  $V$  son las energías cinética y potencial macroscópicas (no moleculares) del cuerpo (debido al movimiento del cuerpo a través del espacio y a la presencia de campos que actúan

sobre el cuerpo), y  $U$  es la energía interna del cuerpo (debido a los movimientos moleculares y las interacciones intermoleculares). Como la termodinámica es una ciencia macroscópica, su desarrollo no requiere conocimiento de la naturaleza de  $U$ . Todo lo que se necesita son algunos medios de medir el cambio en  $U$  para un proceso. Esto es lo que proporciona la primera ley de la termodinámica.

En la mayor parte de las aplicaciones de la termodinámica que se considerarán, el sistema estará en reposo y no habrá campos externos. Por tanto,  $K$  y  $V$  serán cero, y la energía total  $E$  será igual a la energía interna  $U$ . (El efecto del campo gravitacional terrestre sobre los sistemas termodinámicos suele ser insignificante, y por lo general la gravedad se ignorará; véase, sin embargo, la sección 14.8.) Los ingenieros químicos a menudo tratan con sistemas de fluidos en movimiento; en este caso,  $K \neq 0$ .

Con el conocimiento presente de la estructura molecular de la materia, damos por hecho que el flujo de calor entre dos cuerpos implica una transferencia de energía interna entre ellos. Sin embargo, en los siglos XVIII y XIX, la teoría molecular de la materia era polémica. La naturaleza del calor no se entendió del todo hasta más o menos 1850. A finales del siglo XVIII, la mayoría de los científicos aceptó la teoría térmica del calórico. (Algunos estudiantes todavía lo hacen, por desgracia.) El calórico fue una sustancia fluida hipotética presente en la materia y que se suponía fluía de un cuerpo caliente a uno frío. La cantidad de calórico perdido por un cuerpo caliente era igual a la cantidad ganada por el cuerpo frío. Se creía que la cantidad total de calórico se conservaba en todos los procesos.

El conde de Rumford, en 1798, proporcionó una prueba sólida contra la teoría del calórico. A cargo del ejército de Bavaria, observó que, al perforar metal para construir un cañón, se producía una cantidad virtualmente ilimitada de calor por medio de la fricción, en contradicción con la noción de la teoría del calórico de la conservación de calor. Rumford calculó un taladro de cañón tirado por un caballo durante 2.5 horas calentaba 27 libras de agua desde la temperatura del hielo hasta el punto de ebullición. En su discurso ante la Real Sociedad de Londres, Rumford argumentó que sus experimentos demostraban que la teoría del calórico era incorrecta.

Rumford empezó su vida como Benjamín Thompson de Woburn, Massachusetts. A los 19 años se casó con una viuda rica de 30. Sirvió a Inglaterra durante la Revolución estadounidense y se estableció en Europa después de la guerra. Se convirtió en ministro de Guerra de Bavaria, donde ganó dinero adicional espionando para los ingleses. En 1798 viajó a Londres, donde fundó la Royal Institution, que se convirtió en uno de los laboratorios científicos británicos más destacados. En 1805 se casó con la viuda de Lavoisier, con lo que aumentó su fortuna. Su testamento dejó dinero a Harvard para instituir la plaza Rumford de física, que todavía existe.

A pesar del trabajo de Rumford, la teoría del calórico pervivió hasta la década de 1840. En 1842, Julius Mayer, médico alemán, observó que parte de la comida que los organismos consumen se destina a producir el calor que mantiene la temperatura del cuerpo y otra parte a producir el trabajo mecánico efectuado por el organismo. Después especuló que tanto el trabajo como el calor eran formas de energía y que la cantidad total de energía se conservaba. Los argumentos de Mayer no se encontraron convincentes, y fue a James Joule a quien le tocó dar el golpe de gracia a la teoría del calórico.

Joule fue hijo de un próspero cervecero inglés. Mientras trabajaba en un laboratorio adyacente a la cervecería, Joule realizó experimentos en la década de 1840 que demostraron que los mismos cambios producidos al calentar una sustancia podrían generarse también al hacer trabajo mecánico sobre la sustancia, sin transferencia de calor. Su famoso experimento usó pesas descendentes para hacer girar ruedas de paletas en líquidos. La energía potencial de las pesas se convirtió en energía cinética del líquido. La viscosidad (fricción interna) del líquido después convirtió la energía cinética del mismo en energía mecánica, lo que aumentó la temperatura. Joule descubrió que para aumentar la temperatura de una libra de agua en un grado Fahrenheit se requerían 772 pies-libra de energía mecánica. Con base en el trabajo de Joule, el primer enunciado claramente convincente de la ley de la conservación de la energía fue publicado por el cirujano alemán, fisiólogo y físico Helmholtz en 1847.

La energía interna de un sistema puede cambiarse de varias maneras. La energía interna es una propiedad extensiva y por ello depende de la cantidad de materia en el sistema. La energía interna de 20 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $T$  y  $P$  dadas es el doble de la energía interna de 10 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a esas  $T$  y  $P$ . Para una sustancia pura, la **energía interna molar**  $U_m$  se define como

$$U_m \equiv U/n \quad (2.36)$$

donde  $n$  es el número de moles de la sustancia pura.  $U_m$  es una propiedad intensiva que depende de  $P$  y  $T$ .

Por lo general se trabaja con sistemas cerrados. Aquí, la masa del sistema se mantiene fija.

Además de cambiar la masa de un sistema agregando o quitando materia, se puede cambiar la energía de un sistema realizando trabajo sobre él o calentándolo. La **primera ley de la termodinámica** afirma que existe una función de estado extensiva  $E$  (llamada la **energía total** del sistema) tal que para cualquier proceso en un sistema cerrado

$$\Delta E = q + w \quad \text{sist. cerrado} \quad (2.37)$$

donde  $\Delta E$  es el cambio de energía experimentado por el sistema en el proceso,  $q$  es el calor que fluye hacia el sistema durante el proceso y  $w$  es el trabajo realizado sobre el sistema durante el proceso. La primera ley también afirma que un cambio en la energía  $\Delta E$  del sistema se acompaña por un cambio en la energía de los alrededores igual a  $-\Delta E$ , por lo que *la energía total del sistema más la de los alrededores permanece constante* (se conserva). En cualquier proceso,

$$\Delta E_{\text{sist}} + \Delta E_{\text{alr}} = 0 \quad (2.38)$$

Nos limitaremos a sistemas en reposo en ausencia de campos externos. En este caso,  $K = 0 = V$ , y de (2.35) se tiene que  $E = U$ . La ecuación (2.37) se convierte en

$$\Delta U = q + w \quad \text{sist. cerrado en reposo, sin campos} \quad (2.39)^*$$

donde  $\Delta U$  es el cambio en la energía interna del sistema.  $U$  es una función de estado extensiva.

Advierta que, cuando se escribe  $\Delta U$ , se da a entender  $\Delta U_{\text{sist}}$ . Siempre se enfoca la atención en el sistema, y *todas las funciones de estado termodinámicas se refieren al sistema* a menos que se especifique otra cosa. Las convenciones para los signos de  $q$  y  $w$  se establecen desde el punto de vista del sistema. Cuando el calor fluye hacia el sistema desde los alrededores durante un proceso,  $q$  es positivo ( $q > 0$ ); un flujo hacia afuera de calor desde el sistema hacia los alrededores significa que  $q$  es negativo. Cuando el trabajo se lleva a cabo sobre el sistema por parte de los alrededores (por ejemplo, en una compresión del sistema),  $w$  es positivo; cuando el sistema hace trabajo sobre sus alrededores,  $w$  es negativo. Una  $q$  positiva y una  $w$  positiva incrementan cada una la energía interna del sistema.

En un proceso infinitesimal, la ecuación (2.39) se convierte en

$$dU = dq + dw \quad \text{sist. cerrado} \quad (2.40)$$

donde las otras dos condiciones de (2.39) se entienden implícitamente.  $dU$  es el cambio infinitesimal en la energía del sistema en un proceso con calor infinitesimal  $dq$  que fluye hacia el sistema y trabajo infinitesimal  $dw$  hecho sobre el sistema.

La energía interna  $U$  (al igual que  $P$  o  $V$  o  $T$ ) es una función del estado del sistema. Para cualquier proceso,  $\Delta U$  depende de ese modo sólo de los estados final e inicial del sistema, y es independiente de la trayectoria para llevar al sistema del estado inicial al final. Si el sistema va del estado 1 al estado 2 mediante un proceso, entonces

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} \quad (2.41)^*$$

*El símbolo  $\Delta$  siempre significa el valor final menos el valor inicial.*

Un proceso en el cual el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial recibe el nombre de **proceso cíclico**; aquí  $U_2 = U_1$ , y

$$\Delta U = 0 \quad \text{proc. cíclico} \quad (2.42)$$

lo cual debe ser sin duda cierto para un cambio en cualquier función de estado en un proceso cíclico.

A diferencia de  $U$ , las cantidades  $q$  y  $w$  no son funciones de estado. Dados sólo los estados inicial y final del sistema, no se puede encontrar  $q$  o  $w$ . El calor  $q$  y el trabajo  $w$  dependen de la trayectoria para ir del estado 1 al 2.

Suponga, por ejemplo, que se toma 1.00 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  líquida a  $25.0^\circ\text{C}$  y 1.00 atm, y se aumenta su temperatura a  $30.0^\circ\text{C}$ , con una presión final igual a 1.00 atm. ¿Cuál es el valor de  $q$ ? La respuesta es que no se puede calcular  $q$  porque el proceso no está especificado. Se podría,

si se quisiera, aumentar la temperatura calentando a 1 atm. En este caso,  $q = mc_p \Delta T = 18.0 \text{ g} \times 1.00 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C}) \times 5.0^\circ\text{C} = 90 \text{ cal}$ . Sin embargo, en vez de eso podría emularse a James Joule y aumentar  $T$  únicamente haciendo trabajo sobre el agua, agitándola con una rueda de paletas (hecha de una sustancia adiabática) hasta que el agua alcanzara  $30^\circ\text{C}$ . En este caso,  $q = 0$ . O podría calentarse el agua hasta una temperatura entre  $25$  y  $30^\circ\text{C}$  y entonces agitar lo suficiente para llevarla a  $30^\circ\text{C}$ . En este caso,  $q$  está entre  $0$  y  $90 \text{ cal}$ . Cada uno de estos procesos también tiene un valor diferente de  $w$ . Sin embargo, no importa cómo se lleve el agua de  $25^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$  a  $30.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$ ,  $\Delta U$  siempre es la misma, pues los estados final e inicial son los mismos en cada proceso.

### EJEMPLO 2.3 Cálculo de $\Delta U$

Calcule  $\Delta U$  cuando  $1.00 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  va de  $25.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$  a  $30.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$ .

Como  $U$  es una función de estado,  $\Delta U$  puede calcularse con cualquier proceso. Una elección conveniente es un calentamiento reversible de  $25$  a  $30^\circ\text{C}$  a una presión fija de  $1 \text{ atm}$ . En este proceso,  $q = 90 \text{ cal}$ , como se calculó antes. Durante el calentamiento, el agua se expande un poco, haciendo trabajo sobre la atmósfera circundante. Con  $P$  constante, se tiene

$$w = w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

donde se usó (2.27). Como  $P$  es constante, puede sacarse de la integral. El cambio de volumen es  $\Delta V = V_2 - V_1 = m/\rho_2 - m/\rho_1$ , donde  $\rho_2$  y  $\rho_1$  son las densidades final e inicial del agua y  $m = 18.0 \text{ g}$ . Un manual indica  $\rho_2 = 0.9956 \text{ g}/\text{cm}^3$  y  $\rho_1 = 0.9970 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Se encuentra que  $\Delta V = 0.025 \text{ cm}^3$  y

$$\begin{aligned} w &= -0.025 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -0.025 \text{ cm}^3 \text{ atm} \frac{1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \\ &= -0.0006 \text{ cal} \end{aligned} \quad (2.43)$$

donde se usaron dos valores de  $R$  para convertir  $w$  en calorías. Así,  $w$  es por completo insignificante en comparación con  $q$ , y  $\Delta U = q + w = 90 \text{ cal}$ . Como los cambios de volumen de líquidos y sólidos son pequeños, por lo general el trabajo  $P$ - $V$  es importante sólo para gases.

#### Ejercicio

Calcule  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  cuando  $1.00 \text{ mol}$  de agua se calienta de  $0$  a  $100^\circ\text{C}$  con una presión fija de  $1 \text{ atm}$ . Las densidades del agua son  $0.9998 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $0^\circ\text{C}$  y  $0.9854 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $100^\circ\text{C}$ . (Respuesta:  $1800 \text{ cal}$ ,  $-0.006 \text{ cal}$ ,  $1800 \text{ cal}$ .)

Aunque los valores de  $q$  y  $w$  para un cambio del estado 1 al estado 2 dependen del proceso, el valor de  $q + w$ , el cual es igual a  $\Delta U$ , es el mismo en cada proceso que va del estado 1 al 2. Éste es el contenido experimental de la primera ley.

Como  $q$  y  $w$  no son funciones de estado, no tiene sentido preguntar cuánto calor contiene un sistema (o cuánto trabajo contiene). Aunque a menudo se afirma que “el calor y el trabajo son formas de energía”, este lenguaje, a menos que se entienda de manera apropiada, puede llevar al error de considerar al calor y al trabajo funciones de estado. El calor y el trabajo se definen sólo en términos de procesos. Antes y después del proceso de transferencia de energía entre el sistema y los alrededores, el calor y el trabajo no existen. *El calor es una transferencia de energía entre el sistema y los alrededores debido a una diferencia de temperatura. El trabajo es una transferencia de energía entre el sistema y los alrededores debido a una fuerza macroscópica que actúa a lo largo de una distancia.* El calor y el trabajo son formas de transferencia de energía más que formas de energía. El trabajo es transferencia de energía debido a la acción de fuerzas observables macroscópicamente. El calor es transferencia de energía debido a la acción de fuerzas en el nivel molecular. Cuando se ponen en contacto cuerpos con diferentes temperaturas, los choques entre moléculas de los dos cuerpos producen una transferencia neta de energía al cuerpo más frío desde el cuerpo más caliente, cuyas moléculas tienen una

mayor energía cinética promedio que las del cuerpo más frío. El calor es trabajo efectuado en el nivel molecular.

Mucha de la terminología del calor es engañosa porque es una reliquia de la errónea teoría calórica del calor. Así, se hace referencia a un “flujo de calor” entre sistema y alrededores. En realidad, el llamado flujo de calor es un flujo de energía debido a una diferencia de temperatura. De igual manera, el término “capacidad calorífica” para  $C_p$  es engañoso, pues implica que los cuerpos almacenan calor, en tanto que el calor se refiere sólo a energía transferida en un proceso; los cuerpos contienen energía interna pero no contienen calor.

El calor y el trabajo son medidas de la transferencia de energía, y ambos tienen las mismas unidades que ella. La unidad de calor se define, por tanto, en términos del joule. Así, la definición de caloría de la sección 2.3 ya no se usa. La definición presente es

$$1 \text{ cal} \equiv 4.184 \text{ J} \quad \text{exactamente} \quad (2.44)^*$$

donde se eligió el valor de 4.184 para concordar bien con la antigua definición de caloría. La caloría definida por (2.44) se denomina *caloría termoquímica*, a menudo designada  $\text{cal}_{\text{tq}}$ . (A lo largo de los años se han usado varias calorías un poco diferentes.)

No es necesario expresar el calor en calorías. Es posible usar el joule como unidad de calor. Esto es lo que se hace en las unidades oficialmente recomendadas del SI (sección 2.1), pero como algunas tablas termoquímicas disponibles usan calorías, se usarán joules y calorías como unidades de calor, trabajo y energía interna.

Aunque no se considerarán sistemas con energía mecánica, vale la pena considerar una posible fuente de confusión al abordar este tipo de sistemas. Considere una roca que cae en el vacío hacia la superficie terrestre. Su energía total es  $E = K + V + U$ . Como la energía potencial gravitacional  $V$  forma parte de la energía del sistema, el campo gravitacional (en el cual reside la energía potencial) debe considerarse parte del sistema. En la ecuación de la primera ley  $\Delta E = q + w$  no se incluye el trabajo que una parte del sistema efectúa sobre otra parte del sistema. Por tanto,  $w$  en la primera ley no incluye el trabajo realizado por el campo gravitacional sobre el cuerpo que cae. Así, para la roca que cae,  $w$  es cero; además,  $q$  es cero. Por tanto,  $\Delta E = q + w$  es cero, y  $E$  permanece constante cuando cae el cuerpo (si bien varían tanto  $K$  como  $V$ ). En general,  $w$  en  $\Delta E = q + w$  no incluye el trabajo realizado por fuerzas conservativas (fuerzas relacionadas con la energía potencial  $V$  en  $E = K + V + U$ ).

En ocasiones la gente entiende que la ecuación de la relatividad especial de Einstein  $E = mc^2$  invalida la conservación de la energía, la primera ley de la termodinámica. Esto no es así. Todo lo que sostiene  $E = mc^2$  es que la masa  $m$  siempre tiene una energía  $mc^2$  asociada con ella, y una energía  $E$  siempre tiene una masa  $m = E/c^2$  asociada. La energía total del sistema más los alrededores se sigue conservando en la relatividad especial; de igual modo, la masa relativista total del sistema más los alrededores se conserva en la relatividad especial. La energía no puede desaparecer; la masa no puede desaparecer. La ecuación  $\Delta E = q + w$  es aún válida en la relatividad especial. Considere, por ejemplo, la fisión nuclear. Si bien es cierto que la suma de las masas en *reposo* de los fragmentos nucleares es menor que la masa en reposo del núcleo original, los fragmentos se mueven a gran velocidad. La masa relativista de un cuerpo aumenta con la velocidad creciente, y la masa relativista total de los fragmentos es exactamente igual a la masa relativista del núcleo original. [Algunos físicos argumentan contra el uso del concepto de masa relativista y de la fórmula  $E = mc^2$  (donde  $m$  es la masa relativista). Hay puntos de vista opuestos en G. Oas, [arxiv.org/abs/physics/0504110](http://arxiv.org/abs/physics/0504110); T. R. Sandin, *Am. J. Phys.*, **59**, 1032 (1991).]

## 2.5 ENTALPÍA

La **entalpía**  $H$  de un sistema termodinámico cuya energía interna, presión y volumen son  $U$ ,  $P$  y  $V$  se define como

$$H \equiv U + PV \quad (2.45)^*$$

Como  $U$ ,  $P$  y  $V$  son funciones de estado,  $H$  es una función de estado. Advierta de  $dw_{\text{rev}} = -P dV$  que el producto de  $P$  y  $V$  tiene dimensiones de trabajo y en consecuencia de energía. Por tanto, es legítimo sumar  $U$  y  $PV$ . Naturalmente,  $H$  tiene unidades de energía.

Desde luego, se podría tomar cualquier combinación dimensionalmente correcta de funciones de estado para definir una nueva función de estado. Así, se puede definir  $(3U - 5PV)/T^3$  como la función de estado *enwhoopee*. La motivación para dar un nombre especial a la fun-

ción de estado  $U + PV$  es que esta combinación de  $U$ ,  $P$  y  $V$  es común en termodinámica. Por ejemplo, sea  $q_p$  el calor absorbido en un proceso a presión constante en un sistema cerrado. La primera ley  $\Delta U = q + w$  [ecuación (2.39)] produce

$$U_2 - U_1 = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV = q_p - P \int_{V_1}^{V_2} dV = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$q_p = U_2 + PV_2 - U_1 - PV_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = q_p \quad P \text{ const., sist. cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \quad (2.46)^*$$

porque  $P_1 = P_2 = P$ . En la derivación de (2.46) se usó (2.27) ( $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$ ) para el trabajo  $w$ . La ecuación (2.27) produce el trabajo asociado con el cambio de volumen del sistema. Además de un cambio de volumen, hay otras formas en las que el sistema y los alrededores intercambian trabajo, pero veremos estas posibilidades hasta el capítulo 7. Así, (2.46) es válida sólo cuando no se realiza ningún tipo de trabajo aparte del trabajo de cambio de volumen. Advierta también que (2.27) es para un proceso mecánicamente reversible. Un proceso a presión constante es mecánicamente reversible en vista de que, si actuasen fuerzas mecánicas desbalanceadas, la presión  $P$  del sistema no permanecería constante. La ecuación (2.46) establece que para un sistema cerrado que sólo puede hacer trabajo  $P$ - $V$ , el calor  $q_p$  absorbido en un proceso a presión constante es igual al cambio de entalpía del sistema.

Para cualquier cambio de estado, el cambio de entalpía es

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2V_2 - (U_1 + P_1V_1) = \Delta U + \Delta(PV) \quad (2.47)$$

donde  $\Delta(PV) \equiv (PV)_2 - (PV)_1 = P_2V_2 - P_1V_1$ . En un proceso a presión constante,  $P_2 = P_1 = P$  y  $\Delta(PV) = (PV)_2 - (PV)_1 = P \Delta V$ . Por tanto,

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad P \text{ const.} \quad (2.48)$$

Un error que los estudiantes algunas veces cometen es igualar  $\Delta(PV)$  con  $P \Delta V + V \Delta P$ . Se tiene

$$\begin{aligned} \Delta(PV) &= P_2V_2 - P_1V_1 = (P_1 + \Delta P)(V_1 + \Delta V) - P_1V_1 \\ &= P_1 \Delta V + V_1 \Delta P + \Delta P \Delta V \end{aligned}$$

Debido al término  $\Delta P \Delta V$ ,  $\Delta(PV) \neq P \Delta V + V \Delta P$ . Para cambios infinitesimales se tiene que  $d(PV) = P dV + V dP$ , pues  $d(uv) = u dv + v du$  [ecuación (1.28)], pero la ecuación correspondiente no es válida para cambios finitos. [En un cambio infinitesimal, la ecuación después de (2.48) se convierte en  $d(PV) = P dV + V dP + dP dV = P dV + V dP$ , pues el producto de dos infinitesimales puede ignorarse.]

Como  $U$  y  $V$  son extensivas,  $H$  es extensiva. La entalpía molar de una sustancia pura es  $H_m = H/n = (U + PV)/n = U_m + PV_m$ .

Considere ahora un proceso a volumen constante. Si el sistema cerrado sólo puede efectuar trabajo  $P$ - $V$ , entonces  $w$  debe ser cero, pues no se efectúa trabajo  $P$ - $V$  en un proceso a volumen constante. La primera ley  $\Delta U = q + w$  se convierte entonces para un proceso a volumen constante en

$$\Delta U = q_v \quad \text{sist. cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V, V \text{ const.} \quad (2.49)$$

donde  $q_v$  es el calor absorbido a volumen constante. La comparación de (2.49) y (2.46) muestra que, en un proceso a presión constante,  $H$  desempeña un papel análogo al de  $U$  en un proceso a volumen constante.

De la ecuación (2.47) se tiene que  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ . Como sólidos y líquidos tienen volúmenes comparativamente pequeños y experimentan sólo cambios menores en volumen, en casi todos los procesos que implican sólo sólidos o líquidos (fases *condensadas*) a presiones bajas o moderadas, puede ignorarse el término  $\Delta(PV)$  comparado con el término  $\Delta U$ . (Por ejemplo, recuerde el ejemplo en la sección 2.4 del calentamiento de agua líquida, donde se vio que  $\Delta U = q_p$ .) En fases condensadas no a altas presiones, el cambio de entalpía en un proceso es en esencia el mismo que el cambio en la energía interna:  $\Delta H \approx \Delta U$ .

## 2.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS

La **capacidad calorífica**  $C_{pr}$  de un sistema cerrado para un proceso infinitesimal pr se define como

$$C_{pr} \equiv dq_{pr}/dT \quad (2.50)^*$$

donde  $dq_{pr}$  y  $dT$  son el calor que fluye hacia el sistema y el cambio de temperatura del sistema en el proceso. El subíndice en  $C$  indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso. Por ejemplo, en un proceso a presión constante se obtiene  $C_p$ , la **capacidad calorífica a presión constante** (o *capacidad calorífica isobárica*):

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} \quad (2.51)^*$$

De igual manera, la **capacidad calorífica a volumen constante** (o *capacidad calorífica isocórica*)  $C_V$  de un sistema cerrado es

$$C_V \equiv \frac{dq_V}{dT} \quad (2.52)^*$$

donde  $dq_V$  y  $dT$  son el calor agregado al sistema y el cambio de temperatura del sistema en un proceso infinitesimal a volumen constante. En términos generales, las ecuaciones (2.50) a (2.52) se aplican sólo en procesos reversibles. En un calentamiento irreversible, el sistema puede desarrollar gradientes de temperatura, y no habrá entonces una temperatura individual asignable al sistema. Si  $T$  no está definida, el cambio infinitesimal en la temperatura  $dT$  es indefinido.

Las ecuaciones (2.46) y (2.49) escritas para un proceso infinitesimal dan  $dq_p = dH$  a presión constante y  $dq_V = dU$  a volumen constante. Por tanto, (2.51) y (2.52) pueden escribirse como

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{sist. cerrado en equilib., sólo trabajo } P\text{-}V \quad (2.53)^*$$

$C_p$  y  $C_V$  dan las tasas de cambio de  $H$  y  $U$  con la temperatura.

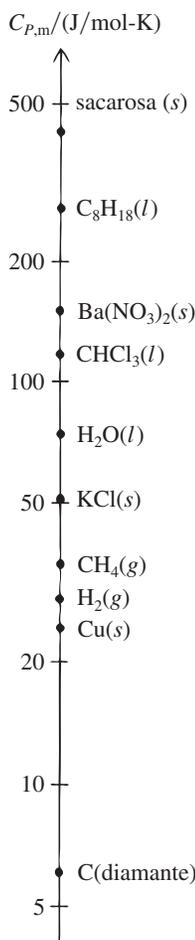
Para medir  $C_p$  de un sólido o líquido, se mantiene a presión constante en un recipiente cerrado adiabáticamente y se calienta con una bobina calefactora eléctrica. Para que una corriente  $I$  fluya durante un tiempo  $t$  a través de un alambre con una caída de voltaje  $V$  en el alambre, el calor generado por la bobina es  $VIt$ . Si el incremento de temperatura medido  $\Delta T$  en la sustancia es pequeño, la ecuación (2.51) da  $C_p = VIt/\Delta T$ , donde  $C_p$  es el valor a la temperatura promedio del experimento y a la presión del experimento.  $C_p$  de un gas se determina a partir del aumento de temperatura producido calentando eléctricamente el gas que fluye a una tasa conocida.

El estado termodinámico de un sistema en equilibrio en reposo en ausencia de campos aplicados se especifica por medio de su composición (el número de moles de cada componente presente en cada fase) y por medio de cualquiera de dos de las tres variables  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Por lo común, se usan  $P$  y  $T$ . En un sistema cerrado de composición fija, el estado se especifica por medio de  $P$  y  $T$ . Cualquier función de estado tiene un valor definido una vez especificado el estado del sistema. Por tanto, cualquier función de estado de un sistema en equilibrio cerrado de composición fija es una función de  $T$  y  $P$ . Por ejemplo, para un sistema de este tipo,  $H = H(T, P)$ . La derivada parcial  $(\partial H(T, P)/\partial T)_p$  es también una función de  $T$  y  $P$ . En consecuencia,  $C_p$  es una función de  $T$  y  $P$  y es por tanto una función de estado. De igual modo,  $U$  puede tomarse como una función de  $T$  y  $V$ , y  $C_V$  es una función de estado.

En una sustancia pura, las **capacidades caloríficas molares** a  $P$  constante y  $V$  constante son  $C_{p,m} = C_p/n$  y  $C_{V,m} = C_V/n$ . Algunos valores de  $C_{p,m}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm se grafican en la figura 2.4. El apéndice proporciona valores adicionales. De manera clara,  $C_{p,m}$  aumenta con el tamaño creciente de las moléculas. En la sección 2.11 se analizan los valores  $C_{p,m}$ .

En un sistema de una fase de masa  $m$ , la **capacidad calorífica específica**  $c_p$  es  $c_p \equiv C_p/m$ . El adjetivo **específica** significa “dividida entre la masa”. Así, el **volumen específico**  $v$  y la **entalpía específica**  $h$  de una fase de masa  $m$  son  $v \equiv V/m = 1/\rho$  y  $h \equiv H/m$ .

No confunda la capacidad calorífica  $C_p$  (que es una propiedad extensiva) con la capacidad calorífica molar  $C_{p,m}$  o la capacidad calorífica específica  $c_p$  (las cuales son propiedades intensivas). Se tiene



**Figura 2.4**

Capacidades caloríficas molares  $C_{p,m}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. La escala es logarítmica.

$$C_{P,m} \equiv C_P/n \quad \text{sustancia pura} \quad (2.54)^*$$

$$C_P \equiv C_P/m \quad \text{sistema de una fase} \quad (2.55)^*$$

$C_{P,m}$  y  $c_p$  son funciones de  $T$  y  $P$ . La figura 2.5 grafica algunos datos para  $\text{H}_2\text{O}(g)$ . Estas curvas se examinan en la sección 8.6.

Puede demostrarse a partir de las leyes de la termodinámica que, para un sistema cerrado,  $C_P$  y  $C_V$  deben ser positivas. (Véase Münster, sec. 40.)

$$C_P > 0, \quad C_V > 0 \quad (2.56)$$

Las excepciones a (2.56) son sistemas donde los efectos gravitacionales son importantes. Tales sistemas (por ejemplo, hoyos negros, estrellas y cúmulos estelares) pueden tener capacidades caloríficas negativas [D. Lynden-Bell, *Physica A*, **263**, 293 (1999)].

¿Cuál es la relación entre  $C_P$  y  $C_V$ ? Se tiene

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.57)$$

Se espera que  $(\partial U/\partial T)_P$  y  $(\partial U/\partial T)_V$  en (2.57) estén relacionadas entre sí. En  $(\partial U/\partial T)_V$ , la energía interna se toma como función de  $T$  y  $V$ ;  $U = U(T, V)$ . La diferencial total de  $U(T, V)$  es [ecuación (1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.58)$$

La ecuación (2.58) es válida para cualquier proceso infinitesimal, pero como se desea relacionar  $(\partial U/\partial T)_V$  con  $(\partial U/\partial T)_P$ , se impone la restricción de  $P$  constante en (2.58) para obtener

$$dU_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_P \quad (2.59)$$

donde el subíndice  $P$  indica que los cambios infinitesimales  $dU$ ,  $dT$  y  $dV$  ocurren con  $P$  constante. La división entre  $dT_P$  produce

$$\frac{dU_P}{dT_P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV_P}{dT_P}$$

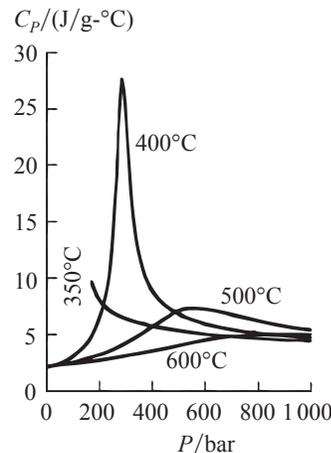
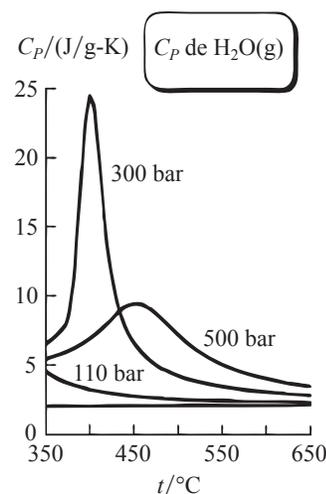
El cociente de infinitesimales  $dU_P/dT_P$  es la derivada parcial  $(\partial U/\partial T)_P$ , por lo que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.60)$$

La sustitución de (2.60) en (2.57) produce la relación deseada:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.61)$$

La función de estado  $(\partial U/\partial V)_T$  en (2.61) tiene dimensiones de presión y algunas veces se denomina *presión interna*. Sin duda,  $(\partial U/\partial V)_T$  se relaciona con esa parte de la energía interna  $U$  que se debe a la energía potencial intermolecular. Un cambio en el volumen del sistema  $V$  cambiará la distancia intermolecular promedio y en consecuencia, la energía potencial intermolecular promedio. En gases no a alta presión, la pequeñez de las fuerzas intermoleculares disminuye  $(\partial U/\partial V)_T$  en (2.61). Para líquidos y sólidos, donde las moléculas están cerca unas de otras, las grandes fuerzas intermoleculares aumentan  $(\partial U/\partial V)_T$ . La medición de  $(\partial U/\partial V)_T$  en gases se aborda en la sección 2.7.



**Figura 2.5**

Calor específico de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  graficado contra  $T$  y contra  $P$ .

## 2.7 LOS EXPERIMENTOS DE JOULE Y DE JOULE-THOMSON

En 1843 Joule trató de determinar  $(\partial U/\partial V)_T$  para un gas midiendo el cambio de temperatura después de la expansión libre del gas en un vacío. Keyes y Sears repitieron este experimento en 1924 con un arreglo mejorado (figura 2.6).

## Capítulo 2

La primera ley de la termodinámica

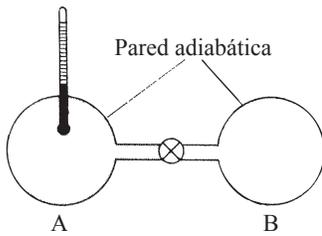


Figura 2.6

Modificación de Keyes-Sears del experimento de Joule.

Al principio, la cámara A está llena con un gas y la cámara B se ha evacuado. Después se abre la válvula entre las cámaras. Luego de alcanzar el equilibrio, el cambio de temperatura en el sistema se mide mediante el termómetro. Como el sistema está rodeado por paredes adiabáticas,  $q$  es 0; no fluye calor hacia dentro o fuera del sistema. La expansión en el vacío es muy irreversible. Dentro del sistema actúan fuerzas finitas desbalanceadas, y como el gas se apresura hacia B, hay turbulencia y falta de equilibrio de presión. En consecuencia,  $dw = -P dV$  no se aplica. Sin embargo, se puede calcular sin problema el trabajo  $-w$  hecho por el sistema. El único movimiento que ocurre es dentro del sistema mismo. En consecuencia, el gas no hace trabajo sobre sus alrededores, y viceversa. Por tanto,  $w = 0$  para expansión en vacío. Como  $\Delta U = q + w$  para un sistema cerrado, se tiene  $\Delta U = 0 + 0 = 0$ . Éste es un proceso de energía constante. El experimento mide el cambio de temperatura con el cambio en volumen a energía interna constante,  $(\partial T/\partial V)_U$ . De manera más precisa, el experimento mide  $\Delta T/\Delta V$  a  $U$  constante. El método para obtener  $(\partial T/\partial V)_U$  a partir de mediciones de  $\Delta T/\Delta V$  es similar al que se describe después en esta sección para  $(\partial T/\partial P)_H$ .

Se define el *coeficiente de Joule*  $\mu_J$  (mu jota) como

$$\mu_J \equiv (\partial T/\partial V)_U \quad (2.62)$$

¿Cómo se relaciona la cantidad medida  $(\partial T/\partial V)_U = \mu_J$  con  $(\partial U/\partial V)_T$ ? Las variables en estas dos derivadas parciales son las mismas (a saber,  $T$ ,  $U$  y  $V$ ). En consecuencia, es posible usar  $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$  [ecuación (1.34)] para relacionar estas derivadas parciales. La sustitución de  $x$ ,  $y$  y  $z$  con  $T$ ,  $U$  y  $V$  produce

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U &= -1 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\right]^{-1} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -C_V \mu_J \end{aligned} \quad (2.63)$$

donde se usaron  $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$ ,  $(\partial U/\partial T)_V = C_V$  y  $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$  [ecuaciones (1.32), (2.53) y (2.62)].

El experimento de 1843 de Joule dio cero para  $\mu_J$  y en consecuencia cero para  $(\partial U/\partial V)_T$ . Sin embargo, su arreglo experimental fue tan deficiente que su resultado no tuvo significado. El experimento de Keyes-Sears en 1924 mostró que  $(\partial U/\partial V)_T$  es pequeña pero en definitiva distinta de cero para gases. Debido a las dificultades experimentales, sólo se realizaron unas cuantas medidas burdas.

En 1853, Joule y William Thomson (después lord Kelvin) realizaron un experimento similar al de Joule, pero lograron obtener resultados más precisos. El **experimento de Joule-Thomson** implica el control del flujo de un gas a través un tabique poroso y grueso. Un bosquejo idealizado del experimento se presenta en la figura 2.7. El sistema está encerrado en paredes adiabáticas. El émbolo de la izquierda se mantiene a una presión fija  $P_1$ . El émbolo de la derecha se mantiene a una presión fija  $P_2 < P_1$ . La partición B es porosa pero no en gran medida. Esto permite que el gas se fuerce de manera lenta de una cámara a la otra. Debido a que el flujo de gas en el proceso es lento, se mantiene un equilibrio de presión en cada cámara. Esencialmente toda la caída de presión de  $P_1$  a  $P_2$  ocurre en el tabique poroso.

Se desea calcular  $w$ , el trabajo hecho sobre el gas al forzar su flujo a través del tabique. El proceso completo es irreversible, pues  $P_1$  supera a  $P_2$  en una cantidad finita, y un cambio infinitesimal en presiones no puede invertir el proceso. Sin embargo, la caída de presión ocurre casi por completo en el tabique. Éste es rígido, y el gas no trabaja sobre él, o viceversa. El intercambio de trabajo entre el sistema y los alrededores ocurre sólo en los dos émbolos. Como en cada émbolo se mantiene el equilibrio de presión, se puede usar  $dw_{\text{rev}} = -P dV$  para calcular el trabajo en cada émbolo. El émbolo de la izquierda realiza trabajo  $w_I$  sobre el gas. Se tiene  $dw_I = -P_1 dV = -P_1 dV$ , donde se usan los subíndices  $I$  y  $D$  para izquierda y derecha. Se fuerza el flujo de todo el gas. Los volúmenes inicial y final de la cámara izquierda son  $V_1$  y 0, por lo que

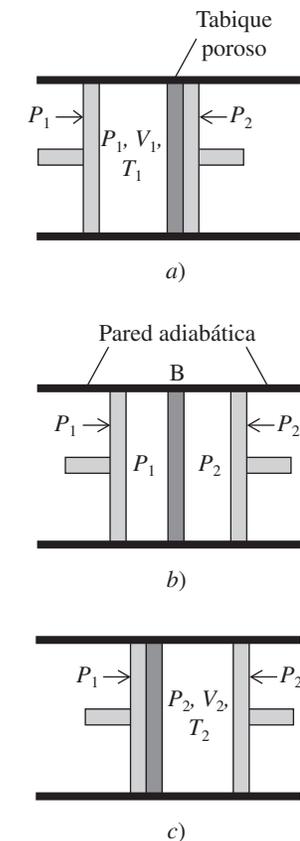


Figura 2.7

Experimento de Joule-Thomson.

$$w_I = - \int_{V_1}^0 P_1 dV = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$$

El émbolo de la derecha hace trabajo  $dw_D$  sobre el gas. ( $w_D$  es negativo, porque el gas en la cámara derecha hace trabajo positivo sobre el émbolo.) Se tiene  $w_D = -\int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2$ . El trabajo realizado sobre el gas es  $w = w_I + w_D = P_1 V_1 - P_2 V_2$ .

La primera ley para este proceso adiabático ( $q = 0$ ) produce  $U_2 - U_1 = q + w = w$ , de modo que  $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$  o  $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$ . Como  $H \equiv U + PV$ , se tiene

$$H_2 = H_1 \quad \text{o} \quad \Delta H = 0$$

Las entalpías inicial y final son iguales en una expansión de Joule-Thomson.

La medición del cambio de temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$  en el experimento de Joule-Thomson produce  $\Delta T/\Delta P$  con  $H$  constante. Esto puede compararse con el experimento de Joule, el cual mide  $\Delta T/\Delta V$  con  $U$  constante.

Se define el **coeficiente de Joule-Thomson**  $\mu_{JT}$  por medio de

$$\mu_{JT} \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2.64)*$$

$\mu_{JT}$  es el cociente de cambios infinitesimales en dos propiedades intensivas y por tanto es una propiedad intensiva. Como toda propiedad intensiva, es una función de  $T$  y  $P$  (y la naturaleza del gas).

Un experimento de Joule-Thomson individual produce sólo  $(\Delta T/\Delta P)_H$ . Para determinar valores de  $(\partial T/\partial P)_H$  se procede del modo siguiente. A partir de algunas  $P_1$  y  $T_1$  iniciales, se elige un valor de  $P_2$  menor que  $P_1$  y se efectúa el experimento de flujo de gas, midiendo  $T_2$ . Después se grafican los dos puntos  $(T_1, P_1)$  y  $(T_2, P_2)$  sobre un diagrama  $T$ - $P$ ; son los puntos 1 y 2 en la figura 2.8. Como  $\Delta H = 0$  para una expansión de Joule-Thomson, los estados 1 y 2 tienen entalpías iguales. Una repetición del experimento con las mismas  $P_1$  y  $T_1$  iniciales pero con la presión en el émbolo de la derecha fijado en un nuevo valor  $P_3$  produce el punto 3 en el diagrama. Varias repeticiones, cada una con una presión final diferente, producen varios puntos que corresponden a estados de igual entalpía. Estos puntos se unen con una curva continua (denominada *curva isoentálpica*). La pendiente de esta curva en cualquier punto da  $(\partial T/\partial P)_H$  para la temperatura y presión en ese punto. Los valores de  $T$  y  $P$  para los cuales  $\mu_{JT}$  es negativa (puntos a la derecha del punto 4) corresponden a un calentamiento en la expansión de Joule-Thomson. En el punto 4,  $\mu_{JT}$  es cero. A la izquierda del punto 4,  $\mu_{JT}$  es positivo, y el gas se enfría mediante el flujo de gas. Para generar curvas isoentálpicas adicionales y obtener más valores de  $\mu_{JT}(T, P)$ , se usan diferentes temperaturas iniciales  $T_1$ .

Los valores de  $\mu_{JT}$  para gases varían de  $+3$  a  $-0.1^\circ\text{C}/\text{atm}$ , según el gas, y su temperatura y presión. La figura 2.9 grafica algunos puntos  $\mu_{JT}$  para el gas  $\text{N}_2$ .

Con el procedimiento de Joule-Thomson se licuan gases. Para que un gas se enfríe mediante una expansión de Joule-Thomson ( $\Delta P < 0$ ), su  $\mu_{JT}$  debe ser positiva sobre el intervalo de  $T$  y  $P$  implicadas. En la licuefacción de gases de Joule-Thomson, el tabique poroso se sustituye por una apertura estrecha (una válvula de aguja). Otro método de licuefacción de un gas es una expansión adiabática aproximadamente reversible contra un émbolo.

Un procedimiento similar al usado para derivar (2.63) produce (problema 2.35a)

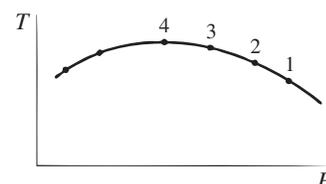
$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_P \mu_{JT} \quad (2.65)$$

Es posible utilizar identidades termodinámicas para relacionar los coeficientes de Joule y Joule-Thomson; véase el problema 2.53b.

## 2.8 GASES PERFECTOS Y LA PRIMERA LEY

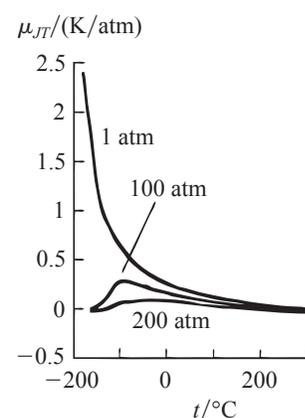
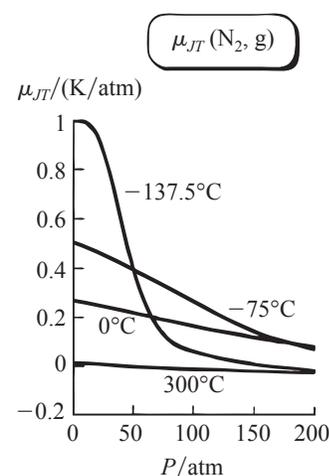
### Gases perfectos

En el capítulo 1 se definió un gas ideal como un gas que obedece la ecuación de estado  $PV = nRT$ . En la imagen molecular de un gas ideal no hay fuerzas intermoleculares. Si se cambia el



**Figura 2.8**

Curva isoentálpica obtenida de una serie de experimentos de Joule-Thomson.



**Figura 2.9**

Coefficiente de Joule-Thomson de  $\text{N}_2(\text{g})$  graficado contra  $P$  y  $T$ .

volumen de un gas ideal mientras se mantiene  $T$  constante, se cambia la distancia promedio entre las moléculas, pero como las fuerzas intermoleculares son cero, este cambio en la distancia no afecta la energía interna  $U$ . Además, la energía cinética translacional promedio de las moléculas de gas es una función exclusiva de  $T$  (como es también válido para las energías moleculares rotacional y vibracional; véase la sección 2.11) y no cambia con el volumen. Por tanto, se espera que, para un gas ideal,  $U$  no cambie con  $V$  a  $T$  constante, y  $(\partial U/\partial V)_T$  sea cero. Sin embargo, aún no estamos en posición de demostrar esto termodinámicamente. Para mantener el desarrollo lógico de la termodinámica, se define ahora un **gas perfecto** como uno que obedece a las dos siguientes ecuaciones:

$$PV = nRT \quad \text{y} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{gas perfecto} \quad (2.66)^*$$

Se requiere que un gas ideal obedezca sólo  $PV = nRT$ . Una vez postulada la segunda ley de la termodinámica, se demostrará que  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  se colige de  $PV = nRT$ , por lo que de hecho no hay distinción entre un gas ideal y un gas perfecto. Hasta entonces, se mantendrá la distinción entre los dos.

En un sistema cerrado en equilibrio, la energía interna (y cualquier otra función de estado) se expresa como función de la temperatura y el volumen:  $U = U(T, V)$ . Sin embargo, (2.66) establece que, para un gas perfecto,  $U$  es independiente del volumen. Por tanto,  $U$  de un gas perfecto depende sólo de la temperatura:

$$U = U(T) \quad \text{gas perf.} \quad (2.67)^*$$

Como  $U$  es independiente de  $V$  para un gas perfecto, la derivada parcial  $(\partial U/\partial T)_V$  en la ecuación (2.53) para  $C_V$  se convierte en una derivada ordinaria:  $C_V = dU/dT$  y

$$dU = C_V dT \quad \text{gas perf.} \quad (2.68)^*$$

Se sigue de (2.67) y  $C_V = dU/dT$  que  $C_V$  de un gas perfecto depende sólo de  $T$ :

$$C_V = C_V(T) \quad \text{gas perf.} \quad (2.69)^*$$

Para un gas perfecto,  $H \equiv U + PV = U + nRT$ . En consecuencia, (2.67) muestra que  $H$  depende sólo de  $T$  para un gas perfecto. Con  $C_P = (\partial H/\partial T)_P$  [ecuación (2.53)], se tiene entonces

$$H = H(T), \quad C_P = dH/dT, \quad C_P = C_P(T) \quad \text{gas perf.} \quad (2.70)^*$$

El uso de  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  [ecuación (2.66)] en  $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P$  [ecuación (2.61)] produce

$$C_P - C_V = P(\partial V/\partial T)_P \quad \text{gas perf.} \quad (2.71)$$

De  $PV = nRT$ , se obtiene  $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$ . En consecuencia, para un gas perfecto  $C_P - C_V = nR$  o

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad \text{gas perf.} \quad (2.72)^*$$

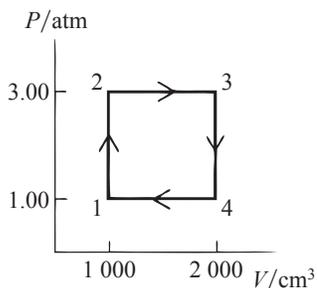
Se tiene  $\mu_J C_V = -(\partial U/\partial V)_T$  [ecuación (2.63)]. Como  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  para un gas perfecto, se sigue que  $\mu_J = 0$  para un gas perfecto. Además,  $\mu_{JT} C_P = -(\partial H/\partial P)_T$  [ecuación (2.65)]. Como  $H$  depende sólo de  $T$  para un gas perfecto, se tiene  $(\partial H/\partial P)_T = 0$  para dicho gas, y  $\mu_{JT} = 0$  para un gas perfecto. De manera sorprendente, como se ve en la figura 2.9,  $\mu_{JT}$  para un gas real no tiende a cero cuando  $P$  tiende a cero. (En el problema 8.37 se analiza esto.)

Ahora se aplica la primera ley a un gas perfecto. En un cambio de volumen reversible,  $dw = -P dV$  [ecuación (2.26)]. Además, (2.68) produce  $dU = C_V dT$  para un gas perfecto. Para una cantidad fija de gas perfecto, la primera ley  $dU = dq + dw$  (sistema cerrado) se convierte en

$$dU = C_V dT = dq - P dV \quad \text{gas perf., proc. rev., sólo trabajo } P-V \quad (2.73)^*$$

## EJEMPLO 2.4 Cálculo de $q$ , $w$ y $\Delta U$

Suponga que 0.100 mol de un gas perfecto que tiene  $C_{V,m} = 1.50R$  independiente de la temperatura experimenta el proceso cíclico reversible  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  mostrado en la figura 2.10, donde ya sea  $P$  o  $V$  se mantiene constante en cada paso. Calcule  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  para cada paso y para el ciclo completo.



**Figura 2.10**

Proceso cíclico reversible.

Como se conoce la forma en que  $P$  varía en cada paso y los pasos son reversibles, se encuentra sin dificultad  $w$  para cada paso integrando  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ . Puesto que ya sea  $V$  o  $P$  es constante en cada paso, se integra  $dq_V = C_V dT$  y  $dq_P = C_P dT$  [ecuaciones (2.51) y (2.52)] para encontrar el calor en cada paso. La primera ley  $\Delta U = q + w$  permite entonces calcular  $\Delta U$ .

Para evaluar integrales como  $\int_1^2 C_V dT$  se necesitan conocer las temperaturas de los estados 1, 2, 3 y 4. Por tanto, se empieza con  $PV = nRT$  para determinar estas temperaturas. Por ejemplo,  $T_1 = P_1 V_1 / nR = 122$  K. De igual manera,  $T_2 = 366$  K,  $T_3 = 732$  K,  $T_4 = 244$  K.

El paso 1  $\rightarrow$  2 es con volumen constante, no se realiza trabajo y  $w_{1\rightarrow 2} = 0$ . El paso 2  $\rightarrow$  3 es con presión constante y

$$\begin{aligned} w_{2\rightarrow 3} &= - \int_2^3 P dV = -P(V_3 - V_2) = -(3.00 \text{ atm})(2000 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3) \\ &= -3000 \text{ cm}^3 \text{ atm} (8.314 \text{ J}) / (82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = -304 \text{ J} \end{aligned}$$

donde se usaron dos valores de  $R$  para convertir a joules. De igual modo,  $w_{3\rightarrow 4} = 0$  y  $w_{4\rightarrow 1} = 101$  J. El trabajo  $w$  para el ciclo completo es la suma de trabajos de los cuatro pasos, de modo que  $w = -304 \text{ J} + 0 + 101 \text{ J} + 0 = -203 \text{ J}$ .

El paso 1  $\rightarrow$  2 es con volumen constante, y

$$\begin{aligned} q_{1\rightarrow 2} &= \int_1^2 C_V dT = nC_{V,m} \int_1^2 dT = n(1.50R)(T_2 - T_1) \\ &= (0.100 \text{ mol})1.50[8.314 \text{ J}/(\text{mol K})](366 \text{ K} - 122 \text{ K}) = 304 \text{ J} \end{aligned}$$

El paso 2  $\rightarrow$  3 es con presión constante, y  $q_{2\rightarrow 3} = \int_2^3 C_P dT$ . La ecuación (2.72) da  $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 2.50R$ , y se encuentra que  $q_{2\rightarrow 3} = 761$  J. De manera similar,  $q_{3\rightarrow 4} = -608 \text{ J}$  y  $q_{4\rightarrow 1} = -253 \text{ J}$ . El calor total para el ciclo es  $q = -304 \text{ J} + 761 \text{ J} - 608 \text{ J} - 253 \text{ J} = 203 \text{ J}$ .

Se tiene  $\Delta U_{q_{1\rightarrow 2}} = q_{1\rightarrow 2} + w_{1\rightarrow 2} = 304 \text{ J} + 0 = 304 \text{ J}$ . De igual manera, se encuentra  $\Delta U_{2\rightarrow 3} = 457 \text{ J}$ ,  $\Delta U_{3\rightarrow 4} = -608 \text{ J}$ ,  $\Delta U_{4\rightarrow 1} = -152 \text{ J}$ . Para el ciclo completo,  $\Delta U = 304 \text{ J} + 457 \text{ J} - 608 \text{ J} - 152 \text{ J} = 0$ , lo cual se encuentra también a partir de  $q + w$  como  $203 \text{ J} - 203 \text{ J} = 0$ . Otro procedimiento es determinar  $\Delta U$  en cada paso con la ecuación de gas perfecto  $dU = C_V dT$ .

Para este proceso cíclico se encontró  $\Delta U = 0$ ,  $q \neq 0$ , y  $w \neq 0$ . Estos resultados son consistentes con el hecho de que  $U$  es una función de estado, pero  $q$  y  $w$  no lo son.

### Ejercicio

Con la ecuación de gas perfecto  $dU = C_V dT$  determine  $\Delta U$  para cada paso en el ciclo de la figura 2.10. (Respuesta: 304 J, 456 J, -609 J, -152 J.)

### Ejercicio

Verifique que  $w$  para el proceso cíclico reversible en este ejemplo es igual a menos el área encerrada por las rectas en la figura 2.10.

## Proceso isotérmico reversible en un gas perfecto

Considere el caso especial de un proceso isotérmico reversible ( $T$  constante) en un gas perfecto. (A lo largo de esta sección, el sistema se supone cerrado.) Para una cantidad fija de un gas perfecto,  $U$  depende sólo de  $T$  [ecuación (2.67)]. Por tanto,  $\Delta U = 0$  para un cambio de estado isotérmico en un gas perfecto. Esto también se sigue de  $dU = C_V dT$  para un gas perfecto. La primera ley  $\Delta U = q + w$  se convierte en  $0 = q + w$  y  $q = -w$ . La integración de  $dw_{\text{rev}} = -P dV$  y el uso de  $PV = nRT$  produce

## Capítulo 2

La primera ley de la termodinámica

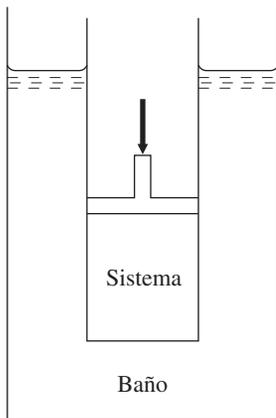


Figura 2.11

Arreglo para un cambio de volumen isotérmico.

$$w = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$w = -q = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{proc. isotérmico rev., gas perf.} \quad (2.74)$$

donde se usó la ley de Boyle. Si el proceso es una expansión ( $V_2 > V_1$ ), entonces  $w$  (el trabajo realizado *sobre* el gas) es negativo y  $q$  (el calor añadido al gas) es positivo. Todo el calor agregado aparece como trabajo hecho por el gas, y  $U$  se mantiene como constante para el gas perfecto. Es mejor *no* memorizar una ecuación como la (2.74), pues se deriva con rapidez de  $dw = -P dV$ .

Para efectuar un cambio de volumen isotérmico reversible en un gas, se imagina que el gas está en un cilindro cerrado con un émbolo sin fricción. Se pone el cilindro en un baño muy grande a temperatura constante (figura 2.11) y se cambia la presión externa del émbolo a una tasa infinitesimal. Si se incrementa la presión, el gas se comprime poco a poco. El trabajo hecho sobre él transferirá energía al gas y tenderá a incrementar su temperatura a una tasa infinitesimal. El incremento infinitesimal de temperatura ocasionará que el calor fluya del gas hacia el baño de los alrededores, con lo que el gas se mantiene a una temperatura en esencia constante. Si se reduce la presión, el gas se expande de manera lenta, lo que efectúa trabajo sobre sus alrededores, y la caída infinitesimal resultante en la temperatura del gas provocará que el calor fluya hacia el gas desde el baño, lo que mantiene la temperatura constante en el gas.

## EJEMPLO 2.5 Cálculo de $q$ , $w$ y $\Delta U$

Un cilindro cerrado con un émbolo sin fricción contiene 3.00 moles de gas He a  $P = 1.00$  atm y está en un gran baño a temperatura constante a 400 K. La presión se incrementa reversiblemente hasta 5.00 atm. Encuentre  $w$ ,  $q$  y  $\Delta U$  para este proceso.

Es una aproximación excelente considerar el helio un gas perfecto. Como  $T$  es constante,  $\Delta U$  es cero [ecuación (2.68)]. La ecuación (2.74) produce

$$w = (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K}) \ln (5.00/1.00) = (9\,980 \text{ J}) \ln 5.00$$

$$w = (9\,980 \text{ J})(1.609) = 1.61 \times 10^4 \text{ J}$$

Además,  $q = -w = -1.61 \times 10^4 \text{ J}$ . Desde luego,  $w$  (el trabajo realizado sobre el gas) es positivo para la compresión. El calor  $q$  es negativo porque el calor debe fluir del gas al baño de temperatura constante de los alrededores para mantener el gas a 400 K cuando se comprime.

### Ejercicio

Una cantidad de 0.100 mol de un gas perfecto con  $C_{V,m} = 1.50R$  se expande reversible e isotérmicamente a 300 K desde 1.00 hasta 3.00 L. Determine  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  para este proceso. (Respuesta: 274 J,  $-274 \text{ J}$ , 0.)

## Proceso reversible con $P$ constante (o $V$ constante) en un gas perfecto

Los cálculos de  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  para estos procesos se mostraron en el ejemplo 2.4.

## Proceso adiabático reversible en un gas perfecto

En un proceso adiabático,  $dq = 0$ . En un proceso reversible en un sistema con sólo trabajo  $P$ - $V$ ,  $dw = -P dV$ . Para un gas perfecto,  $dU = C_V dT$  [ecuación (2.68)]. Por tanto, para un proceso adiabático reversible en un gas perfecto, la primera ley  $dU = dq + dw$  se convierte en

$$C_V dT = -P dV = -(nRT/V) dV$$

$$C_{V,m} dT = -(RT/V) dV$$

donde se usan  $PV = nRT$  y  $C_{V,m} = C_V/n$ . Para integrar esta ecuación se separan las variables, poniendo todas las funciones de  $T$  en un lado y todas las funciones de  $V$  en el otro lado. Se obtiene  $(C_{V,m}/T)dT = -(R/V)dV$ . La integración produce

$$\int_1^2 \frac{C_{V,m}}{T} dT = - \int_1^2 \frac{R}{V} dV = -R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.75)$$

En un gas perfecto,  $C_{V,m}$  es una función de  $T$  [ecuación (2.69)]. Si el cambio de temperatura en el proceso es pequeño,  $C_{V,m}$  no cambiará de manera considerable y puede tomarse aproximadamente como constante. Otro caso donde  $C_{V,m}$  es casi constante es para gases monoatómicos, donde  $C_{V,m}$  es en esencia independiente de  $T$  sobre un intervalo muy amplio de temperatura (sección 2.11 y figura 2.15). La aproximación de que  $C_{V,m}$  es constante produce  $\int_1^2 (C_{V,m}/T) dT = C_{V,m} \int_1^2 T^{-1} dT = C_{V,m} \ln (T_2/T_1)$  y la ecuación (2.75) se convierte en  $C_{V,m} \ln (T_2/T_1) = R \ln (V_1/V_2)$  o

$$\ln (T_2/T_1) = \ln (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$$

donde se usó  $k \ln x = \ln x^k$  [ecuación (1.70)]. Si  $\ln a = \ln b$ , entonces  $a = b$ . Por tanto,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}} \quad \text{gas perf., proc. adiabático rev., } C_V \text{ const.} \quad (2.76)$$

Como  $C_V$  es siempre positiva [ecuación (2.56)], la ecuación (2.76) afirma que, cuando  $V_2 > V_1$ , se tendrá  $T_2 < T_1$ . Un gas perfecto se enfría mediante una expansión adiabática reversible. Al expandirse adiabáticamente, el gas hace trabajo sobre sus alrededores, y como  $q$  es cero,  $U$  debe disminuir; por tanto,  $T$  disminuye. Una expansión casi reversible y casi adiabática es un método común en refrigeración.

Otra ecuación se obtiene con  $P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2$ . La ecuación (2.76) se convierte en

$$P_2 V_2/P_1 V_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}} \quad \text{y} \quad P_1 V_1^{1+R/C_{V,m}} = P_2 V_2^{1+R/C_{V,m}}$$

El exponente es  $1 + R/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = C_{P,m}/C_{V,m}$ , pues  $C_{P,m} - C_{V,m} = R$  para un gas perfecto [ecuación (2.72)]. Al definir la *razón de capacidad calorífica*  $\gamma$  (gamma) como

$$\gamma \equiv C_P/C_V$$

se tiene

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{gas perf., proc. ad. rev., } C_V \text{ const.} \quad (2.77)$$

En un proceso adiabático,  $\Delta U = q + w = w$ . Para un gas perfecto,  $dU = C_V dT$ . Con la aproximación de  $C_V$  constante, se tiene

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = w \quad \text{gas perf., proc. ad., } C_V \text{ const.} \quad (2.78)$$

Para efectuar un proceso adiabático reversible en un gas, el baño a temperatura constante de los alrededores en la figura 2.11 se sustituye por paredes adiabáticas, y la presión externa se cambia en forma lenta.

Se puede comparar una expansión isotérmica reversible de un gas perfecto con una expansión adiabática reversible del gas. Considere que el gas empieza desde los mismos  $P_1$  y  $V_1$  iniciales, y va al mismo  $V_2$ . En el proceso isotérmico,  $T_2 = T_1$ . En la expansión adiabática, se demostró que  $T_2 < T_1$ . En consecuencia, la presión final  $P_2$  para la expansión adiabática debe ser menor que  $P_2$  para la expansión isotérmica (figura 2.12).

## Resumen

Un gas perfecto que cumple  $PV = nRT$  tiene  $(\partial U/\partial V)_T = 0 = (\partial H/\partial P)_T$ , así como  $U$ ,  $H$ ,  $C_V$  y  $C_P$  dependientes sólo de  $T$ , tiene  $C_P - C_V = nR$ ,  $dU = C_V dT$  y  $dH = C_P dT$ . Estas ecuaciones son válidas sólo para un gas perfecto. Un error común de los estudiantes es usar una de estas ecuaciones donde no se aplica.

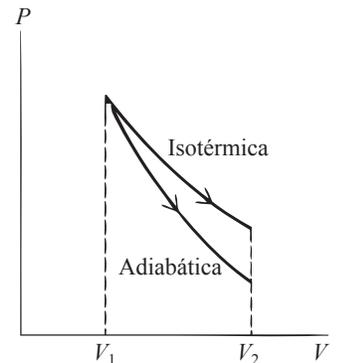
## 2.9

## CÁLCULO DE CANTIDADES DE LA PRIMERA LEY

Esta sección repasa procesos termodinámicos y después resume los métodos disponibles para calcular  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en un proceso.

### Procesos termodinámicos

Cuando un sistema termodinámico experimenta un cambio de estado, se afirma que se somete a un **proceso**. La **trayectoria** de un proceso consta de una serie de estados termodinámicos a



**Figura 2.12**

Expansiones reversibles isotérmica y adiabática de gas ideal que empiezan desde el mismo estado.

través de los cuales pasa el sistema en su recorrido del estado inicial al estado final. Dos procesos que empiezan en el mismo estado inicial y terminan en el mismo estado final pero que recorren diferentes trayectorias (por ejemplo,  $a$  y  $b$  en la figura 2.3) son procesos diferentes. (El término “cambio de estado” no debe confundirse con el término “cambio de fase”. En termodinámica, un sistema experimenta un **cambio de estado** siempre que una o más de las propiedades termodinámicas que definen el estado del sistema cambia sus valores.)

En un proceso **cíclico**, el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial. En un proceso cíclico, el cambio en cada función de estado es cero:  $0 = \Delta T = \Delta P = \Delta V = \Delta U = \Delta H$ , etc. Sin embargo,  $q$  y  $w$  no necesariamente son cero en un proceso cíclico (recuerde el ejemplo 2.4 en la sección 2.8).

En un proceso **reversible**, el sistema siempre está infinitesimalmente cercano al equilibrio, y un cambio infinitesimal en las condiciones puede restaurar tanto al sistema como a los alrededores a los estados iniciales. Para efectuar un proceso de manera reversible, sólo deben tenerse diferencias infinitesimales en las presiones y temperaturas, por lo que el trabajo y el calor fluirán poco a poco. Cualesquiera cambios en la composición química deben ocurrir de manera lenta y reversible; además, no debe haber fricción. Se encontró que el trabajo en un proceso mecánicamente reversible está dado por  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ . En el capítulo 3 se relacionará el calor  $dq_{\text{rev}}$  en un proceso reversible con las funciones de estado [véase la ecuación (3.20)].

En un proceso **isotérmico**,  $T$  es constante a lo largo del proceso. Para lograr esto, se encierra el sistema en paredes térmicamente conductoras y se pone en un gran baño a temperatura constante. Para un gas perfecto,  $U$  es función sólo de  $T$ , por lo que  $U$  es constante en el proceso isotérmico; esto no es necesariamente cierto en otros sistemas que no sean gases perfectos.

En un proceso **adiabático**,  $dq = 0$  y  $q = 0$ . Esto se logra al rodear al sistema con paredes adiabáticas.

En un proceso con **volumen constante** (isocórico),  $V$  se mantiene constante a lo largo del proceso. En este caso, el sistema se encierra en paredes rígidas. Siempre que el sistema sea capaz de realizar sólo trabajo  $P$ - $V$ , el trabajo  $w$  es cero en un proceso isocórico.

En un proceso con **presión constante** (isobárico),  $P$  se mantiene constante a lo largo del proceso. Experimentos con sólidos y líquidos se efectúan a menudo con el sistema abierto a la atmósfera; en esta situación,  $P$  es constante con la presión atmosférica. Para efectuar un proceso con  $P$  constante en un gas, se encierra el gas en un cilindro con un émbolo móvil, se mantiene la presión externa sobre el émbolo fijo a la presión inicial del gas o lentamente se calienta o enfría el gas, para cambiar así su volumen y temperatura con  $P$  constante. En un proceso con presión constante se encuentra que  $\Delta H = q_p$ .

Los estudiantes se confunden a menudo en termodinámica porque no entienden si una cantidad se refiere a una *propiedad* de un sistema en algún estado termodinámico particular o si se refiere a un *proceso* que experimenta el sistema. Por ejemplo,  $H$  es una propiedad de un sistema y tiene un valor definido una vez definido el estado del sistema; en cambio,  $\Delta H \equiv H_2 - H_1$  es el *cambio* en la entalpía para un proceso en el cual el sistema va del estado 1 al 2. Cada estado de un sistema termodinámico tiene un valor definido de  $H$ . Cada cambio de estado tiene un valor definido de  $\Delta H$ .

Hay dos tipos de cantidades para un proceso. El valor de una cantidad como  $\Delta H$ , que es el cambio en una función de estado, es independiente de la trayectoria del proceso y depende sólo de los estados final e inicial:  $\Delta H = H_2 - H_1$ . El valor de una cantidad como  $q$  o  $w$ , las cuales no son cambios en las funciones de estado, depende de la trayectoria del proceso y no puede encontrarse a partir sólo de los estados final e inicial.

Ahora se revisará el cálculo de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para diversos procesos. En esta revisión, se supone que el sistema está cerrado y que sólo se realiza trabajo  $P$ - $V$ .

1. **Cambio de fase reversible con  $T$  y  $P$  constantes.** Un **cambio de fase** o **transición de fase** es un proceso en el cual al menos una nueva fase aparece en un sistema sin una reacción química; algunos ejemplos son la fusión de hielo en agua líquida, la transformación de azufre sólido ortorrómbico a azufre sólido monoclinico (sección 7.4) y la congelación de hielo a partir de una solución acuosa (sección 12.3). Por ahora, sólo se considerarán transiciones de fase que impliquen sustancias puras.

El calor  $q$  se encuentra a partir del calor latente medido (sección 7.2) del cambio de fase. El trabajo  $w$  se determina a partir de  $w = -\int_1^2 P dV = -P \Delta V$ , donde  $\Delta V$  se calcula

a partir de las densidades de las dos fases. Si una fase es un gas, su volumen se determina con  $PV = nRT$  (a menos que la densidad del gas sea elevada).  $\Delta H$  en este proceso con presión constante se encuentra de  $\Delta H = q_p = q$ . Por último,  $\Delta U$  se encuentra de  $\Delta U = q + w$ . Como ejemplo, el calor medido (latente) de fusión (derretimiento) de  $H_2O$  a  $0^\circ C$  y 1 atm es 333 J/g. En la fusión de 1 mol (18.0 g) de hielo a estas  $T$  y  $P$ ,  $q = \Delta H = 6.01$  kJ. La termodinámica no proporciona los valores de los calores latentes de cambios de fase ni las capacidades caloríficas. Estas cantidades deben medirse. (Se recurre a la mecánica estadística para calcular de manera teórica las capacidades caloríficas de ciertos sistemas, como se verá más adelante.)

2. **Calentamiento con presión constante sin cambio de fase.** Un proceso con presión constante es mecánicamente reversible, por lo que

$$w = w_{\text{rev}} = - \int_1^2 P dV = -P \Delta V \quad P \text{ const.}$$

donde  $\Delta V$  se determina de las densidades a las temperaturas inicial y final, o de  $PV = nRT$  si la sustancia es un gas perfecto. Si el calentamiento (o enfriamiento) es reversible, entonces  $T$  del sistema está bien definido y se aplica  $C_p = dq_p/dT$ . La integración de esta ecuación y el uso de  $\Delta H = q_p$  dan

$$\Delta H = q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad P \text{ const.} \quad (2.79)$$

Como  $P$  es constante, no es necesario indicar que  $C_p$  depende de  $P$ , así como de  $T$ . La dependencia de  $C_p$  y  $C_v$  de la presión es muy débil. A menos que se trate con altas presiones, un valor de  $C_p$  medido a 1 atm puede usarse en otras presiones.  $\Delta U$  se encuentra de  $\Delta U = q + w = q_p + w$ .

Si el calentamiento a presión constante es irreversible (por ejemplo, si durante el calentamiento hay una diferencia de temperatura finita entre el sistema y los alrededores o si existen gradientes de temperatura en el sistema), aún se aplica la relación  $\Delta H = \int_1^2 C_p dT$ , en tanto los estados inicial y final sean estados de equilibrio. Esto es así porque  $H$  es una función de estado y el valor de  $\Delta H$  es independiente de la trayectoria (proceso) para conectar los estados 1 y 2. Si  $\Delta H$  es igual a  $\int_1^2 C_p dT$  para una trayectoria reversible entre los estados 1 y 2, entonces  $\Delta H$  debe ser igual a  $\int_1^2 C_p dT$  para cualquier trayectoria irreversible entre los estados 1 y 2. Además, al derivar  $\Delta H = q_p$  [ecuación (2.46)] no se supuso que el calentamiento era reversible, sólo que  $P$  era constante. Así, la ecuación (2.79) se cumple con todo cambio de temperatura a presión constante en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ .

Como  $H$  es una función de estado, con la integral en (2.79) se determina  $\Delta H$  en cualquier proceso cuyos estados inicial y final tengan la misma temperatura, sea que todo el proceso ocurra con presión constante o no.

3. **Calentamiento con volumen constante sin cambio de fase.** Como  $V$  es constante,  $w = 0$ . La integración de  $C_v = dq_v/dT$  y el uso de  $\Delta U = q + w = q_v$  producen

$$\Delta U = \int_1^2 C_v dT = q_v \quad V \text{ const.} \quad (2.80)$$

Como con (2.79), la ecuación (2.80) se cumple con calentamiento reversible o no.  $\Delta H$  se encuentra de  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V \Delta P$ .

4. **Cambio de estado de gas perfecto.** Como  $U$  y  $H$  de un gas perfecto dependen sólo de  $T$ , se integra  $dU = C_v dT$  y  $dH = C_p dT$  [(2.68) y (2.70)] para obtener

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad \text{gas perf.} \quad (2.81)$$

Si se conocen  $C_v(T)$  o  $C_p(T)$ , se puede usar  $C_p - C_v = nR$  e integrar para determinar  $\Delta U$  y  $\Delta H$ . Las ecuaciones de (2.81) se aplican a cualquier cambio de estado de gas perfecto, inclusive cambios irreversibles y cambios en los que varíen  $P$  y  $V$ . Los valores de  $q$  y  $w$  dependen de la trayectoria. Si el proceso es reversible, entonces  $w = - \int_1^2 P dV = -nR \int_1^2$

- $(T/V) dV$ , y se puede determinar  $w$  si se conoce cómo varía  $T$  en tanto función de  $V$ . Tras encontrar  $w$ ,  $q$  se determina con  $\Delta U = q + w$ .
- Proceso isotérmico reversible en un gas perfecto.** Como  $U$  y  $H$  del gas perfecto son funciones sólo de  $T$ , se tiene  $\Delta U = 0$  y  $\Delta H = 0$ . Además,  $w = -\int_1^2 P dV = -nRT \ln(V_2/V_1)$  [ecuación (2.74)] y  $q = -w$ , pues  $q + w = \Delta U = 0$ .
  - Proceso adiabático reversible en un gas perfecto.** El proceso es adiabático, por lo que  $q = 0$ . Se determinan  $\Delta U$  y  $\Delta H$  de la ecuación (2.81). La primera ley produce  $w = \Delta U$ . Si  $C_V$  es esencialmente constante, el estado final del gas se determina de  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$  [ecuación (2.77)], donde  $\gamma \equiv C_P/C_V$ .
  - Expansión adiabática de un gas perfecto en vacío.** Aquí (sección 2.7)  $q = 0$ ,  $w = 0$ ,  $\Delta U = q + w = 0$  y  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR \Delta T = 0$ .

Las ecuaciones (2.79) y (2.80) indican cómo un cambio de temperatura con  $P$  o  $V$  constantes afecta a  $H$  y  $U$ . En este punto, no hay posibilidades aún de determinar los efectos de un cambio en  $P$  o  $V$  sobre  $H$  y  $U$ . Esto se abordará en el capítulo 4.

Un comentario sobre las unidades. Los datos de capacidad calorífica y calor latente se tabulan algunas veces en calorías, por lo que  $q$  en ocasiones se calcula en calorías. Las presiones se dan a menudo en atmósferas, por lo que el trabajo  $P$ - $V$  se calcula con frecuencia en  $\text{cm}^3 \text{ atm}$ . La unidad del SI para  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  es el joule. Por tanto, a menudo se desea convertir entre joules, calorías y  $\text{cm}^3 \text{ atm}$ . Lo anterior se realiza con los valores de  $R$  en (1.19) a (1.21). Véase el ejemplo 2.2 en la sección 2.2.

Una estrategia útil para encontrar una cantidad como  $\Delta U$  o  $q$  para un proceso es escribir la expresión de la correspondiente cantidad infinitesimal y luego integrar esta expresión desde el estado inicial hasta el estado final. Por ejemplo, para determinar  $\Delta U$  en un cambio de estado de gas ideal, se escribe  $dU = C_V dT$  y  $\Delta U = \int_1^2 C_V(T) dT$ ; para determinar  $q$  en un proceso a presión constante, se escribe  $dq_P = C_P dT$  y  $dP = \int_1^2 C_P dT$ . El cambio infinitesimal en una función de estado en la condición de  $P$ ,  $T$  o  $V$  constante puede a menudo encontrarse a partir de la derivada parcial apropiada. Por ejemplo, si se desea  $dU$  en un proceso a volumen constante, se usa  $(\partial U/\partial T)_V = C_V$  para escribir  $dU = C_V dT$  para  $V$  constante, y  $\Delta U = \int_1^2 C_V dT$ , donde la integración es a  $V$  constante.

Cuando se evalúa una integral del estado 1 al 2, pueden sacarse las cantidades que son constantes fuera de la integral, pero todo lo que varíe durante el proceso debe permanecer dentro de la integral. Así, para un proceso a presión constante,  $\int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$ , y para un proceso isotérmico,  $\int_1^2 (nRT/V) dV = nRT \int_1^2 (1/V) dV = nRT \ln(V_2/V_1)$ . Sin embargo, al evaluar  $\int_1^2 C_P(T) dT$ , no se puede poner  $C_P$  fuera de la integral, a menos que se sepa que es constante en el intervalo de temperatura de  $T_1$  a  $T_2$ .

## EJEMPLO 2.6 Cálculo de $\Delta H$

$C_{P,m}$  de una cierta sustancia en el intervalo de temperatura de 250 a 500 K a una presión de 1 bar está dado por  $C_{P,m} = b + kT$ , donde  $b$  y  $k$  son ciertas constantes conocidas. Si  $n$  moles de esta sustancia se calientan de  $T_1$  a  $T_2$  a 1 bar (donde  $T_1$  y  $T_2$  están en el intervalo de 250 a 500 K), encuentre la expresión para  $\Delta H$ .

Como  $P$  es constante para el calentamiento, se usa (2.79) para obtener

$$\Delta H = q_P = \int_1^2 nC_{P,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (b + kT) dT = n \left( bT + \frac{1}{2}kT^2 \right) \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n \left[ b(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}k(T_2^2 - T_1^2) \right]$$

### Ejercicio

Determine la expresión de  $\Delta H$  cuando  $n$  moles de una sustancia con  $C_{P,m} = r + sT^{1/2}$ , donde  $r$  y  $s$  son constantes, se calienta a una presión constante de  $T_1$  a  $T_2$ . [Respuesta:  $nr(T_2 - T_1) + 2/3ns(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$ .]

## 2.10 FUNCIONES DE ESTADO E INTEGRALES DE LÍNEA

### Sección 2.10

Funciones de estado e integrales de línea

Ahora se analizarán maneras de probar si alguna cantidad es una función de estado. Considere que el sistema va del estado 1 al estado 2 mediante algún proceso. Se subdivide el proceso en pasos infinitesimales. Sea  $db$  alguna cantidad infinitesimal asociada con cada paso infinitesimal. Por ejemplo,  $db$  puede ser la cantidad infinitesimal de calor que fluye hacia el sistema en un paso infinitesimal ( $db = dq$ ), o quizá sea un cambio infinitesimal en la presión del sistema ( $db = dP$ ), o el flujo de calor infinitesimal dividido entre la temperatura del sistema ( $db = dq/T$ ), etc. Para determinar si  $db$  es la diferencial de una función de estado, considere la integral de línea  $\int_1^2 db$ , donde la  $L$  indica que el valor de la integral depende en general del proceso (trayectoria) para ir del estado 1 al estado 2.

La integral de línea  $\int_1^2 db$  es igual a la suma de las cantidades infinitesimales  $db$  para los pasos infinitesimales en los cuales se dividió el proceso. Si  $b$  es una función de estado, entonces la suma de un cambio infinitesimal en  $b$  es igual al cambio total  $\Delta b \equiv b_2 - b_1$  en  $b$  desde el estado inicial hasta el estado final. Por ejemplo, si  $b$  es la temperatura, entonces  $\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1$ ; de igual modo,  $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$ . Se tiene

$$\int_L^2 db = b_2 - b_1 \quad \text{si } b \text{ es una función de estado} \quad (2.82)$$

Como  $b_2 - b_1$  es independiente de la trayectoria para ir del estado 1 al 2 y depende sólo de los estados inicial y final 1 y 2, el valor de la integral de línea  $\int_1^2 db$  es independiente de la trayectoria cuando  $b$  es una función de estado.

Suponga que  $b$  no es una función de estado. Por ejemplo, sea  $db = dq$ , el calor infinitesimal que fluye hacia un sistema. La suma de las cantidades infinitesimales de calor es igual al calor total  $q$  que fluye hacia el sistema en el proceso de ir del estado 1 al 2; se tiene  $\int_1^2 dq = q$ ; de igual manera,  $\int_1^2 dw = w$ , donde  $w$  es el trabajo en el proceso. Se ha visto que  $q$  y  $w$  no son funciones de estado pero dependen de la trayectoria del estado 1 al estado 2. Los valores de las integrales  $\int_1^2 dq$  y  $\int_1^2 dw$  dependen de la trayectoria de 1 a 2. En general, si  $b$  no es una función de estado, entonces  $\int_1^2 db$  depende de la trayectoria. Las diferenciales de una función de estado, por ejemplo,  $dU$ , se llaman *diferenciales exactas* en matemáticas; las diferenciales  $dq$  y  $dw$  son *inexactas*. Algunos textos usan un símbolo especial para denotar diferenciales inexactas y escriben  $\delta q$  y  $\delta w$  (o  $Dq$  y  $Dw$ ) en vez de  $dq$  y  $dw$ .

De (2.82) se concluye que, si el valor de la integral de línea  $\int_1^2 db$  depende de la trayectoria del estado 1 al estado 2, entonces  $b$  no puede ser una función de estado.

Al contrario, si  $\int_1^2 db$  tiene el mismo valor para toda trayectoria posible del estado 1 al 2,  $b$  es una función de estado cuyo valor para cualquier estado del sistema se define como sigue. Se elige un estado de referencia  $r$  y se le asigna algún valor de  $b$ , el cual se denota mediante  $b_r$ . El valor  $b$  de un estado arbitrario 2 se define entonces por medio de

$$b_2 - b_r = \int_r^2 db \quad (2.83)$$

Como, por hipótesis, la integral en (2.83) es independiente de la trayectoria, el valor de  $b_2$  depende sólo del estado 2;  $b_2 = b_2(T_2, P_2)$ , y  $b$  es así una función de estado.

Si  $A$  es cualquier función de estado,  $\Delta A$  debe ser cero para cualquier proceso cíclico. Para indicar un proceso cíclico se añade un círculo al símbolo de la integral de línea. Si  $b$  es una función de estado, entonces (2.82) produce  $\oint db = 0$  para cualquier proceso cíclico. Por ejemplo,  $\oint dU = 0$ . Pero advierta que  $\oint dq = q$  y  $\oint dw = w$ , donde el calor  $q$  y el trabajo  $w$  no son necesariamente cero para un proceso cíclico.

Ahora se demostrará que, si

$$\oint db = 0$$

para todo proceso cíclico, entonces el valor de  $\int_1^2 db$  es independiente de la trayectoria y en consecuencia  $b$  es una función de estado. La figura 2.13 muestra tres procesos conectando los

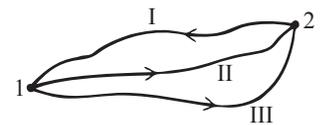


Figura 2.13

Tres procesos que conectan a los estados 1 y 2.

estados 1 y 2. Los procesos I y II constituyen un ciclo. En consecuencia, la ecuación  $\oint db = 0$  produce

$$\int_{\text{I}}^1 db + \int_{\text{II}}^2 db = 0 \quad (2.84)$$

De igual modo, los procesos I y III constituyen un ciclo, y

$$\int_{\text{I}}^1 db + \int_{\text{III}}^2 db = 0 \quad (2.85)$$

La sustracción de (2.85) de (2.84) da

$$\int_{\text{II}}^2 db = \int_{\text{III}}^2 db \quad (2.86)$$

Como los procesos II y III son procesos arbitrarios que conectan los estados 1 y 2, la ecuación (2.86) demuestra que la integral de línea  $\int_1^2 db$  tiene el mismo valor para todo proceso entre los estados 1 y 2. En consecuencia,  $b$  debe ser una función de estado.

### Resumen

Si  $b$  es una función de estado, entonces  $\int_1^2 db$  es igual a  $b_2 - b_1$  y es independiente de la trayectoria del estado 1 al estado 2. Si  $b$  es un función de estado, entonces  $\oint db = 0$ .

Si el valor de  $\int_1^2 db$  es independiente de la trayectoria de 1 a 2, entonces  $b$  es una función de estado. Si  $\oint db = 0$  para todo proceso cíclico, entonces  $b$  es una función de estado.

## 2.11 LA NATURALEZA MOLECULAR DE LA ENERGÍA INTERNA

La energía interna es energía en el nivel molecular. La descripción molecular de la energía interna trasciende el alcance de la termodinámica, pero es útil un entendimiento cualitativo de las energías moleculares.

Considere primero un gas. Las moléculas se mueven a través del espacio. Una molécula tiene una energía cinética traslacional  $1/2 mv^2$ , donde  $m$  y  $v$  son la masa y la velocidad de la molécula. Una **traslación** es un movimiento en el cual cada punto del cuerpo se mueve la misma distancia en la misma dirección. Mediante mecánica estadística se mostrará que la energía cinética traslacional molecular total  $U_{\text{tr,m}}$  de un mol de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta y está dada por [ecuación (14.14)]  $U_{\text{tr,m}} = 3/2RT$ , donde  $R$  es la constante de gas.

Si cada molécula de gas tiene más de un átomo, entonces las moléculas experimentan movimientos rotacionales y vibracionales además de la traslación. Una **rotación** es un movimiento en el cual cambia la orientación espacial del cuerpo, pero las distancias entre todos los puntos en el cuerpo permanecen fijas y el centro de masa del cuerpo no se mueve (por lo que no hay movimiento traslacional).

Además de las energías traslacional y rotacional, los átomos en una molécula tienen energía vibratoria. En la **vibración** molecular, los átomos oscilan en torno a sus posiciones de equilibrio en la molécula. Una molécula tiene varias maneras características de vibrar, cada una de las cuales se denomina modo normal vibracional. La mecánica cuántica muestra que la energía vibracional más baja posible no es cero, sino que es igual a cierta cantidad llamada energía vibracional molecular de punto cero (llamada así porque está presente incluso en la temperatura de cero absoluto). La contribución de energía vibracional  $U_{\text{vib}}$  a la energía interna de un gas es una función complicada de la temperatura. Para la mayoría de las moléculas diatómicas (dos átomos) más ligeras (por ejemplo,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$ ) en temperaturas bajas y moderadas (hasta varios cientos de kelvins), la energía vibracional molecular promedio permanece casi fija en la energía del punto cero cuando aumenta la temperatura. En moléculas poliatómicas (en especial con cinco o más átomos) y moléculas diatómicas pesadas (por ejemplo,  $\text{I}_2$ ) a temperatura ambiente, las moléculas suelen tener cantidades significativas de energía vibracional por arriba de la energía del punto cero.

La figura 2.14 muestra movimientos traslacional, rotacional y vibracional en  $\text{CO}_2$ .

En mecánica clásica, la energía tiene un intervalo continuo de valores posibles. La mecánica cuántica muestra que las energías posibles de una molécula están restringidas a ciertos valores llamados **niveles de energía**. Por ejemplo, los valores posibles de energía rotacional de una molécula diatómica son  $J(J + 1)b$ , donde  $b$  es una constante para una molécula dada y  $J$  puede tener los valores 0, 1, 2, etc. Se encuentra que hay una **distribución** de moléculas sobre los niveles de energía posibles. Por ejemplo, para el gas CO a 298 K, 0.93% de las moléculas está en el nivel  $J = 0$ , 2.7% en el nivel  $J = 1$ , 4.4% en el nivel  $J = 2$ , . . . , 3.1% en el nivel  $J = 15$ , . . . Cuando la temperatura aumenta, más moléculas se encuentran en niveles más altos de energía, aumenta la energía molecular promedio y crecen la energía interna y la entalpía termodinámicas (figura 5.11).

Además de las energías traslacional, rotacional y vibracional, una molécula posee **energía electrónica**  $\epsilon_{el}$  (épsilon el). Se define esta energía como  $\epsilon_{el} \equiv \epsilon_{eq} - \epsilon_{\infty}$ , donde  $\epsilon_{eq}$  es la energía de la molécula con los núcleos en reposo (ni traslación, rotación o vibración) en posiciones correspondientes a la geometría molecular de equilibrio, y  $\epsilon_{\infty}$  es la energía cuando todos los núcleos y electrones están en reposo en posiciones infinitamente alejadas unas de otras, de modo que desaparecen las interacciones eléctricas entre todas las partículas cargadas. (La cantidad  $\epsilon_{\infty}$  está dada por la teoría especial de la relatividad como la suma de las energías de masa en reposo  $m_{rep}c^2$  para los electrones y núcleos.) En una molécula estable,  $\epsilon_{eq}$  es menor que  $\epsilon_{\infty}$ .

La energía electrónica  $\epsilon_{el}$  se cambia al excitar una molécula a un nivel de energía electrónica más alto. Casi todas las moléculas comunes tienen una brecha muy larga entre el nivel de energía electrónica más bajo y los niveles electrónicos más altos, por lo que a una temperatura por debajo de 5 000 K, por ejemplo, virtualmente todas las moléculas están en el nivel electrónico más bajo y la contribución de la energía electrónica a la energía interna permanece constante conforme aumenta la temperatura (en tanto no ocurran reacciones químicas).

En una reacción química, las energías electrónicas de las moléculas de los productos difieren de aquellas de las moléculas de los reactivos, y una reacción química cambia la energía interna termodinámica  $U$  sobre todo al variar la energía electrónica. Aunque los demás tipos de energía molecular por lo general también cambian en una reacción, la energía electrónica experimenta el cambio mayor.

Además de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, las moléculas de gas poseen energía debida a atracciones y repulsiones entre ellas (**fuerzas intermoleculares**); las atracciones intermoleculares causan que los gases se licuen. Se señalarán algunos resultados clave para las fuerzas entre moléculas neutras.

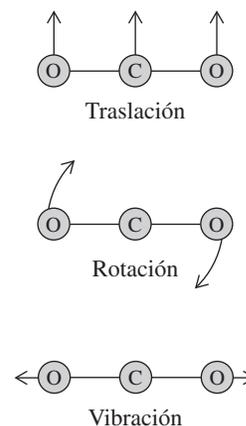
La fuerza entre dos moléculas depende de la orientación de una molécula en relación con otra. Por sencillez, a menudo se ignora este efecto de orientación y se usa una fuerza promediada sobre diferentes orientaciones de modo que es una función exclusiva de la distancia  $r$  entre los centros de las moléculas interactuantes. La figura 2.15 muestra el comportamiento, característico de la energía potencial de intersección  $v$  entre dos moléculas en función de  $r$ ; la cantidad  $\sigma$  (sigma) es el diámetro medio de las moléculas. Advierta que, cuando la distancia intermolecular  $r$  es mayor que 2 1/2 o 3 veces el diámetro molecular  $\sigma$ , la energía potencial intermolecular  $v$  es insignificante. Las *fuerzas intermoleculares son por lo general de corto alcance*. Cuando  $r$  disminuye por debajo de  $3\sigma$ , la energía potencial disminuye al principio, lo que indica una atracción entre las moléculas, y después aumenta con rapidez cuando  $r$  se acerca más a  $\sigma$ , lo que indica una fuerte repulsión. Las moléculas en un principio se atraen unas a otras cuando se aproximan y después se repelen entre sí cuando chocan. La magnitud de las atracciones intermoleculares aumenta conforme crece el tamaño de las moléculas, y se incrementa conforme aumentan los momentos de dipolo moleculares.

La distancia promedio entre los centros de moléculas en un gas a 1 atm y 25°C es alrededor de 35 Å (problema 2.55), donde el **angstrom** (Å) es

$$1 \text{ \AA} \equiv 10^{-8} \text{ cm} \equiv 10^{-10} \text{ m} \equiv 0.1 \text{ nm} \quad (2.87)^*$$

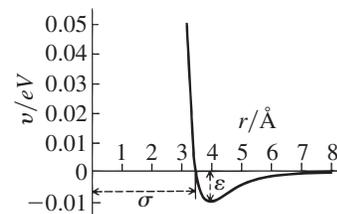
Los diámetros característicos de moléculas razonablemente pequeñas son de 3 a 6 Å [véase (15.26)]. La distancia promedio entre moléculas de gas a 1 atm y 25°C es de seis a 12 veces el diámetro molecular. Como las fuerzas intermoleculares son insignificantes para separaciones superiores a tres veces el diámetro molecular, las fuerzas intermoleculares en un gas a 1 atm y

**Sección 2.11**  
La naturaleza molecular  
de la energía interna



**Figura 2.14**

Tipos de movimientos en la molécula  $\text{CO}_2$ .



**Figura 2.15**

Potencial intermolecular de Lennard-Jones para Ar.

25°C son muy pequeñas y contribuyen muy poco a la energía interna  $U$ . Desde luego, la distribución espacial de las moléculas de gas en realidad no es uniforme, e incluso a 1 atm un número significativo de moléculas están muy próximas entre sí, de modo que las fuerzas intermoleculares contribuyen un poco a  $U$ . A 40 atm y 25°C, la distancia promedio entre moléculas de gas es sólo de 10 Å, y las fuerzas intermoleculares contribuyen de manera sustancial a  $U$ .

Sea  $U_{\text{intermol,m}}$  la contribución de las interacciones intermoleculares a  $U_{\text{m}}$ .  $U_{\text{intermol,m}}$  difiere para gases distintos según la intensidad de las fuerzas intermoleculares. El problema 4.22 muestra que, para un gas,  $U_{\text{intermol,m}}$  es por lo común de  $-1$  a  $-10$  cal/mol a 1 atm y 25°C, y de  $-40$  a  $-400$  cal/mol a 40 atm y 25°C. ( $U_{\text{intermol}}$  es negativa debido a que las interacciones intermoleculares decrementan la energía interna.) Estos números pueden compararse con el valor a 25°C  $U_{\text{tr,m}} = 3/2RT = 900$  cal/mol.

El hecho de que sea tan difícil comprimir líquidos y sólidos indica que en fases condensadas las moléculas están muy próximas unas de otras, con una distancia promedio entre centros moleculares sólo un poco mayor que el diámetro molecular. En este caso, las fuerzas intermoleculares contribuyen muy sustancialmente a  $U$ . En un líquido, las energías moleculares traslacional, rotacional y vibracional son, hasta una buena aproximación, las mismas que en un gas a la misma temperatura. Es posible por tanto encontrar  $U_{\text{intermol}}$  en un líquido midiendo  $\Delta U$  cuando el líquido se evapora en un gas a baja presión. Para líquidos comunes,  $\Delta U_{\text{m}}$  para evaporación suele encontrarse en el intervalo de 3 a 15 kcal/mol, lo que indica valores de  $U_{\text{intermol,m}}$  de  $-3\ 000$  a  $-15\ 000$  cal/mol, una magnitud mucho mayor que  $U_{\text{intermol,m}}$  en gases y  $U_{\text{tr,m}}$  en líquidos y gases a temperatura ambiente.

El análisis de  $U$  en sólidos se complica porque hay varios tipos de sólidos. Aquí se consideran sólo sólidos moleculares, en los cuales las unidades estructurales son moléculas individuales, donde estas moléculas se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares. En sólidos, las moléculas por lo general no experimentan traslación ni rotación, y están ausentes las energías traslacional y rotacional encontradas en gases y líquidos. Las vibraciones dentro de las moléculas individuales contribuyen a la energía interna. Además, existe la contribución  $U_{\text{intermol}}$  de interacciones intermoleculares a la energía interna. Las interacciones intermoleculares producen un pozo de energía potencial dentro del cual cada molécula completa como una unidad experimenta un movimiento similar a una vibración que implica energías tanto cinética como potencial. Las estimaciones de  $U_{\text{intermol,m}}$  a partir de calores de sublimación de sólidos a vapores indican que para cristales moleculares,  $U_{\text{intermol,m}}$  está en el mismo rango que para líquidos.

En un gas o líquido, la energía interna molar es

$$U_{\text{m}} = U_{\text{tr,m}} + U_{\text{rot,m}} + U_{\text{vib,m}} + U_{\text{el,m}} + U_{\text{intermol,m}} + U_{\text{rep,m}}$$

donde  $U_{\text{rep,m}}$  es la energía de masa en reposo molar de los electrones y núcleos, y es una constante. En tanto no ocurran reacciones químicas y la temperatura no sea extremadamente elevada,  $U_{\text{el,m}}$  es una constante.  $U_{\text{intermol,m}}$  es una función de  $T$  y  $P$ .  $U_{\text{tr,m}}$ ,  $U_{\text{rot,m}}$  y  $U_{\text{vib,m}}$  son funciones de  $T$ .

En un gas perfecto,  $U_{\text{intermol,m}} = 0$ . La aplicación de  $U_{\text{tr,m}} = 3/2RT$ ,  $U_{\text{rot,nolin,m}} = 3/2RT$  y  $U_{\text{rot,lin,m}} = RT$  produce

$$U_{\text{m}} = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT \text{ (o } RT) + U_{\text{vib,m}}(T) + \text{const.} \quad \text{gas perf.} \quad (2.88)$$

En gases monoatómicos (por ejemplo, He, Ne, Ar),  $U_{\text{rot,m}} = 0 = U_{\text{vib,m}}$ , por lo que

$$U_{\text{m}} = \frac{3}{2}RT + \text{const.} \quad \text{gas monoatómico perf.} \quad (2.89)$$

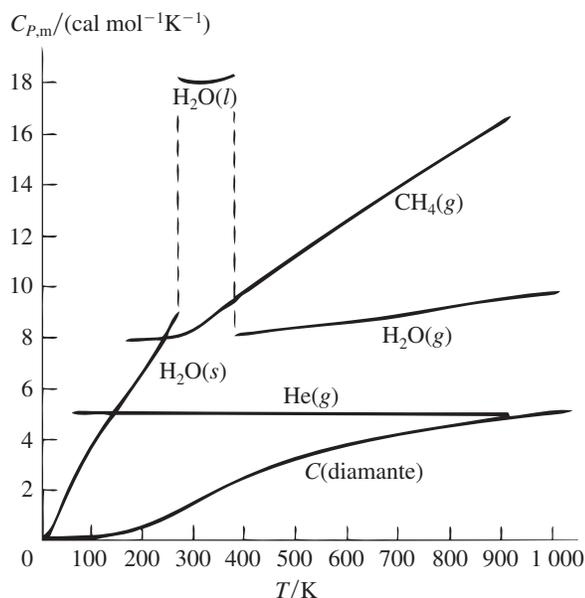
La aplicación de  $C_{V,m} = (\partial U_{\text{m}}/\partial T)_V$  y  $C_{P,m} - C_{V,m} = R$  da

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{P,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{gas monoatómico perf.} \quad (2.90)$$

en tanto  $T$  no sea extremadamente alta.

En gases poliatómicos, la contribución traslacional a  $C_{V,m}$  es  $C_{V,\text{tr,m}} = 3/2R$ ; la contribución rotacional es  $C_{V,\text{rot,lin,m}} = R$ ,  $C_{V,\text{rot,no lin,m}} = 3/2R$  (en tanto  $T$  no sea extremadamente baja);  $C_{V,\text{vib,m}}$  es una función complicada de  $T$  (para moléculas diatómicas ligeras,  $C_{V,\text{vib,m}}$  es insignificante en temperatura ambiente).

En la figura 2.16 se grafica  $C_{P,m}$  a 1 atm con  $T$  para varias sustancias. Advierta que  $C_{P,m} = 5/2R = 5$  cal/(mol K) para gas He entre 50 y 1 000 K. Para gas H<sub>2</sub>O,  $C_{P,m}$  empieza en  $4R = 8$  cal/(mol K) a 373 K y aumenta cuando  $T$  se incrementa:  $C_{P,m} = 4R$  significa  $C_{V,m} = 3R$ . El

**Figura 2.16**

$C_{p,m}$  a 1 atm contra  $T$  en varias sustancias; s, l y g representan sólido, líquido y gas.

valor  $3R$  para esta molécula no lineal viene de  $C_{V,\text{tr},m} + C_{V,\text{rot},m} = 3/2R + 3/2R$ . El aumento sobre  $3R$  cuando  $T$  aumenta se debe a la contribución de  $C_{V,\text{vib},m}$  cuando se ocupan los niveles vibracionales excitados.

El alto valor de  $C_{p,m}$  de agua líquida comparado con el de vapor de agua resulta de la contribución de las interacciones intermoleculares a  $U$ . Casi siempre  $C_p$  para un líquido es sustancialmente mayor que para el vapor correspondiente.

Para todos los sólidos,  $C_{p,m}$  tiende a cero cuando  $T$  tiende a cero.

Las capacidades caloríficas  $C_{p,m} = (\partial H_m / \partial T)_p$  y  $C_{v,m} = (\partial U_m / \partial T)_v$  son medidas de cuánta energía debe agregarse a una sustancia para producir un aumento de temperatura determinado. Cuanto más maneras (traslación, rotación, vibración, interacciones moleculares) tenga una sustancia de absorber energía agregada, tanto mayores serán sus valores  $C_{p,m}$  y  $C_{v,m}$ .

## 2.12 RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Aprender fisicoquímica sólo con la lectura de un libro de texto sin resolver problemas es tan eficaz como tratar de mejorar su estado físico con la lectura de un libro sobre acondicionamiento corporal sin realizar los ejercicios recomendados.

Si usted no ve cómo trabajar un problema, estos pasos suelen ser útiles:

1. Liste toda la información relevante que se da.
2. Liste las cantidades por calcular.
3. Pregúntese qué ecuaciones, leyes o teoremas relacionan lo que se conoce con lo que se desconoce.
4. Aplique las ecuaciones pertinentes para calcular lo que se desconoce a partir de lo que se indica.

Aunque estos pasos son sólo de sentido común, son muy recomendables. El punto es que la resolución de problemas es un proceso activo. Listar la información dada y las cantidades desconocidas, y buscar activamente las relaciones que las conectan, le permite trabajar de forma mental sobre el problema, en tanto que simplemente leer el problema una y otra vez quizá no lo lleve a ningún lado. Al listar la información dada, es útil *traducir las palabras del problema en ecuaciones*. Por ejemplo, la frase “proceso adiabático” se traduce en  $dq = 0$  y  $q = 0$ ; “proceso isotérmico” se traduce en  $dT = 0$  y  $T = \text{constante}$ .

En los pasos 1 y 2 puede ser útil bosquejar el sistema y los procesos. Al trabajar un problema en termodinámica, debe tenerse muy claro qué parte del universo es el sistema y cuáles son los alrededores. Debe advertirse la naturaleza del sistema, ya sea un gas perfecto (para el cual se cumplen muchas relaciones especiales), un gas no ideal, un líquido, un sólido, un sistema hete-

rogéneo, etc. Del mismo modo, tenga en mente el tipo de proceso implicado, ya sea adiabático, isotérmico ( $T$  constante), isobárico ( $P$  constante), isocórico ( $V$  constante), reversible, etcétera.

Desde luego, el principal obstáculo es el paso 3. Como existen muchas ecuaciones en la fisicoquímica, quizá parezca una tarea compleja encontrar la ecuación adecuada para un problema. Sin embargo, hay relativamente pocas ecuaciones que valga la pena memorizar; suelen ser las ecuaciones más fundamentales, y casi siempre tienen formas muy simples. Por ejemplo, hay varias ecuaciones para el trabajo  $P$ - $V$  mecánicamente reversible en un sistema cerrado:  $dw_{\text{rev}} = -P dV$  da el trabajo en un proceso infinitesimal reversible;  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$  produce el trabajo en un proceso reversible finito; el trabajo en un proceso con presión constante es  $-P \Delta V$ ; el trabajo en un proceso reversible isotérmico en un gas perfecto es  $w = nRT \ln (V_1/V_2)$ . La única de estas ecuaciones que vale la pena memorizar es  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ , pues las demás se obtienen sin problema de ella. Además, al obtener una ecuación de una ecuación fundamental se recuerdan las condiciones en las cuales es válida la ecuación. *No memorice las ecuaciones sin asterisco.* Los lectores que inviertan su tiempo sobre todo en comprender las ideas y ecuaciones de la fisicoquímica tendrán mejores resultados que quienes se dediquen a memorizar fórmulas.

Muchos errores que cometen los estudiantes en termodinámica surgen por usar una ecuación donde no se aplica. Para evitarlo, muchas ecuaciones tienen las condiciones de validez enunciadas al lado. *Asegúrese de que las ecuaciones que use sean aplicables al sistema y al proceso implicados.* Por ejemplo, algunos estudiantes a quienes se pide calcular  $q$  en una expansión isotérmica reversible de un gas perfecto a veces escriben " $dq = C_p dT$  y como  $dT = 0$ , se tiene  $dq = 0$  y  $q = 0$ ". Esta conclusión es errónea. ¿Por qué? (Véase el problema 2.63.)

Si un problema lo desconcierta, las siguientes sugerencias pueden ser de utilidad. *a)* Pregúntese que información dada no ha utilizado, y vea cómo esta información contribuiría a resolver el problema. *b)* En vez de trabajar hacia adelante desde las cantidades conocidas a las desconocidas, trabaje hacia atrás, desde las desconocidas hasta las conocidas. Para hacerlo, pregúntese qué cantidades debe conocer para encontrar las incógnitas; después pregúntese lo que debe conocer para encontrar estas cantidades, etc. *c)* Escriba la definición de la cantidad deseada. Por ejemplo, si se quiere la densidad, escriba  $\rho \equiv m/V$  y pregúntese cómo determinar  $m$  y  $V$ . Si se quiere un cambio de entalpía, escriba  $H \equiv U + PV$  y  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ , y busque  $\Delta U$  y  $\Delta(PV)$ . *d)* Al analizar un proceso termodinámico, pregúntese qué funciones de estado se mantienen constantes y cuáles cambian. Después observe las conclusiones que ofrece el hecho de que ciertas funciones de estado permanezcan constantes. Por ejemplo, si  $V$  es constante en un proceso, entonces el trabajo  $P$ - $V$  debe ser cero. *e)* Deje de trabajar en el problema y haga otra cosa. Tal vez se le ocurra un método de solución cuando no esté pensando conscientemente acerca del problema. Una gran cantidad de actividad mental ocurre fuera de nuestra atención consciente.

Al trabajar con cantidades abstractas, a menudo ayuda tomar valores numéricos específicos. Por ejemplo, suponga que se desea la relación entre las tasas de cambio  $dn_A/dt$  y  $dn_B/dt$  para la reacción química  $A + 2B \rightarrow$  productos, donde  $n_A$  y  $n_B$  son los moles de  $A$  y  $B$ , y  $t$  es el tiempo. Por lo general, los estudiantes dirán ya sea que  $dn_A/dt = 2 dn_B/dt$  o  $dn_A/dt = 1/2 dn_B/dt$ . (Antes de seguir leyendo, ¿cuál piensa que es correcta?) Para decidir, suponga que en un intervalo muy pequeño  $dt = 10^{-3}$  s, 0.001 mol de  $A$  reaccionan, de manera que  $dn_A = -0.001$  mol. Para la reacción  $A + 2B \rightarrow$  productos, encuentre el valor correspondiente de  $dn_B$  y después determine  $dn_A/dt$  y  $dn_B/dt$ , y compárelos.

Al escribir ecuaciones, una verificación útil es comprobar que *cada término en una ecuación tenga las mismas dimensiones*. Así, una ecuación que contenga la expresión  $U + TV$  no puede ser correcta, porque  $U$  tiene dimensiones de energía = masa  $\times$  longitud<sup>2</sup>/tiempo<sup>2</sup>, en tanto  $TV$  tiene dimensiones de temperatura  $\times$  volumen = temperatura  $\times$  longitud<sup>3</sup>. De las definiciones (1.25) y (1.29) de una derivada y una derivada parcial, se sigue que  $(\partial z/\partial x)_y$  tiene las dimensiones de  $z/x$ . Las definiciones (1.52) y (1.59) de integrales indefinidas y definidas muestran que  $\int f dx$  y  $\int_a^b f dx$  tienen las mismas dimensiones que  $f x$ .

Al escribir ecuaciones, no mezcle cambios finitos e infinitesimales en la misma ecuación. Así, una ecuación que contiene la expresión  $P dV + V \Delta P$  debe ser errónea porque  $dV$  es un cambio infinitesimal y  $\Delta P$  es un cambio finito. Si un término en una ecuación contiene un cambio individual en una función de estado, entonces otro término que contenga sólo funciones de estado debe contener un cambio. Así, una ecuación no puede contener la expresión  $PV + V \Delta P$  o la expresión  $PV + V dP$ .

En cuanto al paso 4, efectuar los cálculos, los errores se reducen si se llevan las unidades de todas las cantidades como parte del cálculo. *Asegúrese de emplear conjuntos de unidades autoconsistentes.* No mezcle joules y kilojoules, o joules y calorías, o joules y  $\text{cm}^3 \text{ atm}$ , en la misma ecuación. Si se confunde sobre las unidades adecuadas, la estrategia que evita errores es expresar todas las cantidades en unidades del SI. *El uso inconsistente de unidades es uno de los errores más comunes de los estudiantes en fisicoquímica.*

Expresé su respuesta con las unidades apropiadas. *Una respuesta numérica sin unidades no tiene sentido.*

En septiembre de 1999 se perdió la nave espacial estadounidense de 125 millones de dólares Mars Climate Orbiter (Satélite Climático Marciano). Resultó que los ingenieros en Lockheed Martin enviaron datos sobre el empuje de los impulsores de la nave espacial a los científicos en el Jet Propulsion Laboratory en unidades de libras-fuerza, pero los científicos de JPL supusieron que el empuje estaba en newtons, por lo que su programación de los disparadores del cohete para corregir la trayectoria produjo una trayectoria equivocada que no alcanzó la órbita (*New York Times*, 1 de octubre de 1999, p. A1). No se necesita ser científico espacial para arruinar las unidades.

El 23 de julio de 1983, el vuelo 143 de Air Canada se quedó sin combustible a 28 000 pies de altura apenas a la mitad de su destino. Cuando el avión se recargó en Ottawa, el medidor de combustible a bordo del avión no funcionaba. El capitán Robert Pearson sabía que el avión necesitaba 22 000 kg de combustible para el viaje. El medidor de combustible del avión registraba en litros, por lo que Pearson preguntó al mecánico cuál era la densidad del combustible. Se le indicó "1.77". Pearson supuso que eran 1.77 kg/L, y con esta cifra calculó el volumen del combustible necesario. El avión era un nuevo Boeing 767 y, conforme a la conversión en Canadá a unidades métricas, la carga de combustible se midió en kilogramos, a diferencia de los aviones antiguos, que usaban libras. El mecánico estaba acostumbrado a tratar con cargas de combustible en libras (lb), por lo que la cifra de 1.77 que se le dio era en realidad 1.77 lb/L, la cual corresponde a 0.80 kg/L. Por esta falta de comunicación debida a la omisión de unidades, Pearson solicitó un poco menos que la mitad del volumen de combustible que necesitaba y despegó con 22 000 libras de combustible en vez de 22 000 kg.

Aunque el avión se quedó sin combustible, un generador eléctrico de emergencia (la turbina de aire de impacto), que suministra potencia al sistema hidráulico mediante la corriente de aire resultante de la velocidad del avión, dio a Pearson un poco de control sobre el avión. Además, la potencia de la batería de emergencia evitó que se apagaran unos cuantos medidores del tablero de instrumentos del avión. Pearson era un experimentado piloto planeador y voló el avión durante 17 minutos después de quedarse sin combustible. Se dirigió a una base abandonada de la Fuerza Aérea Canadiense en Gimli. Al aproximarse a este lugar se dio cuenta de que el avión venía a demasiada altura y velocidad para aterrizar con seguridad, por lo que ejecutó una maniobra propia de los planeadores para perder velocidad y altura, que nunca se había intentado con un jet comercial, pero funcionó. Cuando el avión alcanzó la pista, la tripulación vio gente sobre ella (en la pista abandonada se celebraba una carrera de autos). La tripulación recurrió a un sistema de respaldo para bajar el tren de aterrizaje; la rueda frontal se atascó parcialmente y se destruyó en el aterrizaje; el rozamiento de la nariz a lo largo del suelo, junto con la aplicación de los frenos por parte de Pearson, detuvo al avión antes de llegar a la gente en la pista. No hubo muertes, sólo algunas lesiones menores cuando los pasajeros salieron del avión.

Expresé la respuesta con la cantidad adecuada de cifras significativas. Emplee una calculadora con teclas para calcular exponenciales y logaritmos. Después de terminar el cálculo, es buena idea verificar la solución completa. Si usted es como la mayoría, es probable que no le agradan las verificaciones completas, pero es cuestión de unos cuantos segundos comprobar que el signo y la magnitud de la respuesta sean físicamente razonables. En termodinámica son en especial comunes los errores de signos, pues la mayoría de las cantidades pueden ser positivas o negativas.

Este libro de texto ofrece un manual para resolver problemas.

## 2.13 RESUMEN

El trabajo realizado sobre un sistema cerrado cuando experimenta un cambio de volumen infinitesimal mecánicamente reversible es  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ .

La integral de línea  $\int_1^2 P(T, V) dV$  (que es igual a  $-w_{\text{rev}}$ ) se define como la suma de las cantidades infinitesimales  $P(T, V) dV$  para el proceso del estado 1 al 2. En general, el valor de una integral de línea depende de la trayectoria del estado 1 al estado 2.

**Capítulo 2**

La primera ley de la termodinámica

El calor transferido a un cuerpo de composición constante cuando se somete a un cambio de temperatura  $dT$  a presión constante es  $dq_p = C_p dT$ , donde  $C_p$  es la capacidad calorífica del cuerpo a presión constante.

La primera ley de la termodinámica expresa la conservación de la energía total del sistema más los alrededores. Para un sistema cerrado en reposo en ausencia de campos, la energía total es igual a la energía interna  $U$ , y el cambio en  $U$  en un proceso es  $\Delta U = q + w$ , donde  $q$  y  $w$  son el calor que fluye hacia el sistema y el trabajo hecho sobre el sistema en el proceso.  $U$  es una función de estado, pero  $q$  y  $w$  no lo son. La energía interna  $U$  es la energía en el nivel molecular, e incluye energías moleculares cinética y potencial.

La función de estado entalpía  $H$  se define mediante  $H \equiv U + PV$ . En un proceso a presión constante,  $\Delta H = q_p$  en un sistema cerrado con sólo trabajo  $P$ - $V$ .

Las capacidades caloríficas a presión constante y volumen constante son  $C_p = dq_p/dT = (\partial H/\partial T)_p$  y  $C_v = dq_v/dT = (\partial U/\partial T)_v$ .

Los experimentos de Joule y de Joule-Thomson miden  $(\partial T/\partial V)_U$  y  $(\partial T/\partial P)_H$ ; estas derivadas están muy relacionadas con  $(\partial U/\partial V)_T$  y  $(\partial H/\partial P)_T$ .

Un gas perfecto obedece  $PV = nRT$  y  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Los cambios en las propiedades termodinámicas para un gas perfecto se calculan con facilidad en procesos isotérmicos reversibles y adiabáticos reversibles.

En la sección 2.9 se resumen los métodos con que se calculan  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para diversos tipos de procesos termodinámicos.

La integral de línea  $\int_1^2 db$  es independiente de la trayectoria del estado 1 al estado 2 si y sólo si  $b$  es una función de estado. La integral de línea  $\oint db$  es cero para todo proceso cíclico si y sólo si  $b$  es una función de estado.

En la sección 2.11 se analizó la interpretación molecular de la energía interna en términos de energías intramoleculares e intermoleculares.

Entre los tipos importantes de cálculos con los que se trabajó en este capítulo se encuentran cálculos de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para

- Cambios de fase (por ejemplo, fusión).
- Calentamiento de una sustancia a presión constante.
- Calentamiento a volumen constante.
- Un proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.
- Un proceso reversible adiabático en un gas perfecto con  $C_v$  constante.
- Una expansión adiabática de un gas perfecto en vacío.
- Un proceso reversible a presión constante en un gas perfecto.
- Un proceso reversible a volumen constante en un gas perfecto.

**LECTURAS ADICIONALES**

*Zemansky y Dittman*, caps. 3, 4, 5; *Andrews* (1971), caps. 5, 6, 7; *de Heer*, caps. 3, 9; *Kestin*, cap. 5; *Reynolds y Perkins*, caps. 1, 2; *Van Wylan y Sonntag*, caps. 4, 5.

**PROBLEMAS****Sección 2.1**

**2.1** ¿Verdadero o falso? *a)* La energía cinética de un sistema de varias partículas es igual a la suma de las energías cinéticas de las partículas individuales. *b)* La energía potencial de un sistema de partículas interactuantes es igual a la suma de las energías potenciales de las partículas individuales.

**2.2** Indique las unidades del SI de *a)* energía, *b)* trabajo, *c)* volumen, *d)* fuerza, *e)* velocidad y *f)* masa.

**2.3** Expresé cada una de estas unidades como combinación de metros, kilogramos y segundos: *a)* joule, *b)* pascal, *c)* litro, *d)* newton y *e)* watt.

**2.4** Una manzana de 155 g de masa cae desde un árbol y la atrapa un niño pequeño. Si la manzana cayó a una distancia de 10.0 m, encuentre *a)* el trabajo realizado sobre la manzana por el campo gravitacional de la Tierra, *b)* la energía cinética de la manzana justo antes

de que la atraparan y *c)* la velocidad de la manzana justo antes de que la atraparan.

**2.5** Una manzana de 102 g de masa se hace puré (sin azúcar) y se distribuye por igual sobre un área de 1.00 m<sup>2</sup> sobre la superficie terrestre. ¿Cuál es la presión ejercida por el puré de manzana?

**2.6** En el sistema obsoleto cgs de unidades mecánicas, la longitud se expresa en centímetros, la masa en gramos y el tiempo en segundos. La unidad de fuerza cgs es la dina, y la unidad de energía cgs, el erg. Encuentre la relación entre dinas y newtons. Encuentre la relación entre ergs y joules.

**Sección 2.2**

**2.7** ¿Verdadero o falso? *a)* El trabajo  $P$ - $V$  en un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado siempre es igual a  $-P \Delta V$ . *b)* El símbolo  $w$  en este libro significa trabajo hecho sobre el sistema por

los alrededores. *c)* El trabajo  $P$ - $V$  infinitesimal en un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado siempre es igual a  $-P dV$ . *d)* El valor del trabajo  $w$  en un proceso reversible en un sistema cerrado se determina si se conoce el estado inicial y el estado final del sistema. *e)* El valor de la integral  $\int_1^2 P dV$  es fijo una vez que se conocen los estados inicial y final 1 y 2, y la ecuación de estado  $P = P(T, V)$ . *f)* La ecuación  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$  se aplica sólo a un proceso a presión constante. *g)*  $\int_1^2 P dV = \int_1^2 nR dT$  para todo proceso reversible en un gas ideal.

**2.8** Si  $P_1 = 175$  torr,  $V_1 = 2.00$  L,  $P_2 = 122$  torr,  $V_2 = 5.00$  L, encuentre  $w_{\text{rev}}$  para el proceso *b)* de la figura 2.3 mediante *a)* la determinación del área bajo la curva y *b)* con  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$ .

**2.9** Un gas no ideal se calienta poco a poco y se expande de manera reversible a una presión constante de 275 torr desde un volumen de 385 cm<sup>3</sup> hasta 875 cm<sup>3</sup>. Encuentre  $w$  en joules.

**2.10** Con los valores de  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $P_2$  y  $V_2$  del ejemplo 2.2, encuentre  $w$  para un proceso reversible que va del estado 1 al estado 2 en la figura 2.3 vía una línea recta *a)* con el cálculo del área bajo la curva y *b)* con  $w_{\text{rev}} = -\int_1^2 P dV$ . [Sugerencia: La ecuación de la línea recta que va a través de los puntos  $x_1, y_1$  y  $x_2, y_2$  es  $(y - y_1)/(x - x_1) = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$ .]

**2.11** Se estableció en la sección 2.2 que, para un cambio de estado dado,  $w_{\text{rev}}$  puede tener cualquier valor positivo o negativo. Considere un cambio de estado para el cual  $P_2 = P_1$  y  $V_2 > V_1$ . Para este cambio de estado, con un diagrama  $P$ - $V$  *a)* trace un proceso con  $w_{\text{rev}} < 0$  y *b)* trace un proceso con  $w_{\text{rev}} > 0$ . Recuerde que ni  $P$  ni  $V$  pueden ser negativos.

### Sección 2.3

**2.12** Los calores específicos se miden con un *calorímetro de gota*: las gotas de una muestra calentada se dejan caer en el calorímetro y se mide la temperatura final. Cuando 45.0 g de cierto metal a 70.0°C se agregan a 24.0 g de agua (con  $c_p = 1.00$  cal/g·°C) a 10.0°C en un recipiente aislado, la temperatura final es 20.0°C. *a)* Encuentre la capacidad calorífica específica del metal. *b)* ¿Cuánto calor fluyó del metal al agua? *Nota:* En *a)* se busca la  $c_p$  promedio sobre el intervalo de temperatura del experimento. Para determinar  $c_p$  como función de  $T$  se repite el experimento muchas veces con diferentes temperaturas iniciales del metal.

### Sección 2.4

**2.13** ¿Verdadero o falso? *a)* Para todo proceso,  $\Delta E_{\text{sist}} = -\Delta E_{\text{alr}}$ . *b)* En todo proceso cíclico, el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial. *c)* En todo proceso cíclico, el estado final de los alrededores es el mismo que el estado inicial de los alrededores. *d)* En un sistema cerrado en reposo sin campos presentes, la suma  $q + w$  tiene el mismo valor para todo proceso que va de un estado dado 1 a un estado dado 2. *e)* Si cada sistema A y B consiste en agua líquida pura a una presión de 1 bar y si  $T_A > T_B$ , entonces la energía interna del sistema A debe ser mayor que la de B.

**2.14** ¿En cuál de estos sistemas se conserva la energía del sistema en todo el proceso?: *a)* un sistema cerrado, *b)* un sistema abierto, *c)* un sistema aislado o *d)* un sistema encerrado en paredes adiabáticas.

**2.15** Una caloría alimenticia = 10<sup>3</sup> cal = 1 kcal. Un adulto común ingiere 2 200 kcal/día. *a)* Demuestre que un adulto utiliza energía a casi la misma tasa que una bombilla eléctrica de 100 W. *b)* Calcule el gasto anual de energía metabólica de 7 × 10<sup>9</sup> personas en la Tierra y compárelo con los 5 × 10<sup>20</sup> J por año de energía que consume

la economía mundial. (Ignore que los niños utilizan menos energía metabólica que los adultos.)

**2.16** Un mol de vapor de agua inicialmente a 200°C y 1 bar se somete a un proceso cíclico para el cual  $w = 338$  J. Determine  $q$  para este proceso.

**2.17** William Thomson cuenta que se encontró de manera inesperada con Joule en 1847 en Mont Blanc; Joule iba con su novia y llevaba un largo termómetro con el cual “comprobaría la elevación de la temperatura en las cataratas”. El salto Horseshoe en las Cataratas del Niágara tiene una altura de 167 pies y un caudal en verano de 2.55 × 10<sup>6</sup> L/s. *a)* Calcule la máxima diferencia de temperatura posible entre el agua en la parte superior y la de la parte inferior de la catarata. (El máximo incremento posible ocurre si no se transfiere energía a partes de los alrededores, como las rocas en el fondo de las cataratas.) *b)* Calcule el máximo incremento posible de energía interna de los 2.55 × 10<sup>6</sup> L que caen cada segundo. (Antes de alcanzar las cataratas, más de la mitad del agua del río Niágara se desvía a un canal o túneles subterráneos para usarse en las centrales hidroeléctricas que están más allá de las cataratas. Estas plantas generan 4.4 × 10<sup>9</sup> W. Una interrupción eléctrica en una de estas plantas fue la causa del apagón del 9 de noviembre de 1965, que dejó sin energía eléctrica a 30 millones de personas en el noreste de Estados Unidos y en Ontario, Canadá.)

**2.18** Imagine un sistema aislado dividido en dos partes, 1 y 2, por medio de una pared rígida, impermeable y térmicamente conductora. Sea  $q_1$  el calor que fluye hacia la parte 1. Con la primera ley demuestre que el flujo de calor de la parte 2 debe ser  $q_2 = -q_1$ .

**2.19** Algunas veces se observa la notación  $\Delta q$  y  $\Delta w$  para el flujo de calor hacia un sistema y el trabajo realizado durante un proceso. Explique por qué esta notación es engañosa.

**2.20** Explique cómo el agua líquida puede ir de 25°C y 1 atm a 30°C y 1 atm en un proceso para el cual  $q < 0$ .

**2.21** La energía potencial almacenada en un resorte es  $1/2kx^2$ , donde  $k$  es la constante de fuerza del resorte y  $x$  es la distancia que el resorte se estira desde el equilibrio. Suponga que un resorte con constante de fuerza de 125 N/m se alarga 10.0 cm, se coloca en 112 g de agua en un recipiente adiabático y se suelta. La masa del resorte es 20 g, y su capacidad calorífica específica, de 0.30 cal/(g·°C). La temperatura inicial del agua y del resorte es de 18.000°C. La capacidad calorífica específica del agua es 1.00 cal/(g·°C). Encuentre la temperatura final del agua.

**2.22** Considere un sistema encerrado en un cilindro vertical cerrado con un émbolo sin fricción. El émbolo es una placa de masa insignificante, sobre el cual se pega una masa  $m$  cuya área de sección transversal es la misma que la de la placa. Arriba del émbolo está un vacío. *a)* Con la conservación de la energía en forma  $dE_{\text{sist}} + dE_{\text{alr}} = 0$  demuestre que en un cambio de volumen adiabático  $dE_{\text{sist}} = -mg dh - dK_{\text{émb}}$ , donde  $dh$  es el cambio infinitesimal en la altura del émbolo,  $g$  es la aceleración gravitacional y  $dK_{\text{émb}}$  es el cambio infinitesimal en la energía cinética de la masa  $m$ . *b)* Demuestre que la ecuación en la parte *a)* produce  $dw_{\text{irrev}} = -P_{\text{ejr}} dV - dK_{\text{émb}}$  para el trabajo irreversible hecho sobre el sistema, donde  $P_{\text{ejr}}$  es la presión ejercida por la masa  $m$  sobre la placa del émbolo.

**2.23** Suponga que el sistema del problema 2.22 está en un principio en equilibrio con  $P = 1.000$  bar y  $V = 2.00$  dm<sup>3</sup>. La masa externa  $m$  se reduce de manera instantánea 50% y se mantiene fija de ahí en adelante, por lo que  $P_{\text{ejr}}$  permanece en 0.500 bar durante la expansión. Luego de experimentar oscilaciones, el émbolo a la larga queda en reposo. El volumen final del sistema es 6.00 dm<sup>3</sup>. Calcule  $w_{\text{irrev}}$ .

## Sección 2.5

**2.24** ¿Verdadero o falso? *a)* Todas las cantidades  $H$ ,  $U$ ,  $PV$ ,  $\Delta H$  y  $P \Delta V$  tienen las mismas dimensiones. *b)*  $\Delta H$  se define sólo para un proceso a presión constante. *c)* Para un proceso a volumen constante en un sistema cerrado,  $\Delta H = \Delta U$ .

**2.25** De lo siguiente, ¿qué tiene dimensiones de energía?: fuerza, trabajo, masa, calor, presión, presión por volumen, entalpía, cambio en entalpía, energía interna, fuerza por longitud.

**2.26** La función de estado  $H$  solía llamarse “contenido calorífico”. *a)* Explique el origen de este nombre. *b)* ¿Por qué este nombre es engañoso?

**2.27** Se demostró que  $\Delta H = q$  para un proceso a presión constante. Considere un proceso en el cual  $P$  no es constante a lo largo del proceso completo, pero en el cual las presiones final e inicial son iguales. ¿En este caso necesita  $\Delta H$  ser igual a  $q$ ? (*Sugerencia:* Una manera de responder lo anterior es considerar un proceso cíclico.)

**2.28** Cierta sistema está rodeado por paredes adiabáticas. El sistema consta de dos partes, 1 y 2. Cada parte está cerrada, se mantiene a  $P$  constante y sólo puede hacer trabajo  $P$ - $V$ . Aplique  $\Delta H = q_p$  al sistema completo y a cada parte para demostrar que  $q_1 + q_2 = 0$  para el flujo térmico entre las partes.

## Sección 2.6

**2.29** ¿Verdadero o falso? *a)*  $C_p$  es una función de estado. *b)*  $C_p$  es una propiedad extensiva.

**2.30** *a)* Para  $\text{CH}_4(\text{g})$  a 2 000 K y 1 bar,  $C_{p,m} = 94.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Determine  $C_p$  de 586 g de  $\text{CH}_4(\text{g})$  a 2 000 K y 1 bar. *b)* Para C (diamante),  $C_{p,m} = 6.115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 25°C y 1 bar. Para un diamante de 10.0 quilates, determine  $c_p$  y  $C_p$ . Un quilate = 200 mg.

**2.31** Para  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a 100°C y 1 atm,  $\rho = 0.958 \text{ g/cm}^3$ . Encuentre el volumen específico de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a 100°C y 1 atm.

## Sección 2.7

**2.32** *a)* ¿Qué función de estado debe permanecer constante en el experimento de Joule? *b)* ¿Qué función de estado debe permanecer constante en el experimento de Joule-Thomson?

**2.33** En aire a temperaturas cercanas a 25°C y presiones en el intervalo de 0 a 50 bar, todos los valores  $\mu_{JT}$  son razonablemente cercanos a 0.2°C/bar. Estime la temperatura final del gas si 58 g de aire a 25°C y 50 bars experimentan un flujo de Joule-Thomson hasta una presión final de 1 bar.

**2.34** Rossini y Frandsen observaron que, en aire a 28°C y presiones en el intervalo de 1 a 40 atm,  $(\partial U_m / \partial P)_T = -6.08 \text{ J mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Calcule  $(\partial U_m / \partial V_m)$  para aire a *a)* 28°C y 1.00 atm y *b)* 28°C y 2.00 atm. [*Sugerencia:* Emplee (1.35).]

**2.35** *a)* Deduzca la ecuación (2.65). *b)* Demuestre que

$$\mu_{JT} = -(V/C_p)(\kappa C_V \mu_J - \kappa P + 1)$$

donde  $\kappa$  se define por medio de (1.44). [*Sugerencia:* Empiece por tomar  $(\partial / \partial P)_T$  de  $H = U + PV$ .]

**2.36** ¿Es  $\mu_J$  una propiedad intensiva? ¿Es  $\mu_J$  una propiedad extensiva?

## Sección 2.8

**2.37** Para una cantidad fija de un gas perfecto, ¿cuál de estos enunciados debe ser verdadero? *a)*  $U$  y  $H$  dependen cada una sólo de  $T$ . *b)*  $C_p$  es una constante. *c)*  $P dV = nR dT$  para todo proceso infinitesimal. *d)*  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ . *e)*  $dU = C_V dT$  para un proceso reversible.

**2.38** *a)* Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para la expansión isotérmica reversible a 300 K de 2.00 moles de un gas perfecto de 500 cm<sup>3</sup> a 1 500 cm<sup>3</sup>. *b)* ¿Cuáles serían  $\Delta U$  y  $w$  si la expansión conecta los mismos estados inicial y final que en *a)* pero se efectúa con el gas perfecto expandiéndose en el vacío?

**2.39** Un mol de gas He con  $C_{v,m} = 3R/2$  en esencia independiente de la temperatura se expande reversiblemente de 24.6 L y 300 K a 49.2 L. Calcule la presión y temperatura finales si la expansión es *a)* isotérmica y *b)* adiabática. *c)* Trace estos dos procesos en un diagrama  $P$ - $V$ .

**2.40** Para  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $C_{p,m}$  es casi constante a  $3.5R = 29.1 \text{ J/(mol K)}$  para temperaturas en el intervalo de 100 a 400 K y presiones bajas y moderadas. *a)* Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para la compresión adiabática reversible de 1.12 g de  $\text{N}_2(\text{g})$  de 400 torr y 1 000 cm<sup>3</sup> hasta un volumen final de 250 cm<sup>3</sup>. Suponga un comportamiento de gas perfecto. *b)* Suponga que se desea enfriar una muestra de  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $T$  y  $P$  ambiente (25 °C y 101 kPa) hasta 100 K mediante una expansión adiabática reversible. ¿Cuál debe ser la presión final?

**2.41** Encuentre  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  si 2.00 g de He(g) con  $C_{v,m} = 3/2R$  en esencia independiente de la temperatura experimenta *a)* una expansión a presión constante reversible de 20.0 dm<sup>3</sup> hasta 40.0 dm<sup>3</sup> a 0.800 bar y *b)* un calentamiento reversible con  $P$  que va de 0.600 bar a 0.900 bar mientras  $V$  permanece fija en 15.0 dm<sup>3</sup>.

## Sección 2.9

**2.42** ¿Verdadero o falso? *a)* Un proceso termodinámico se define mediante el estado final y el estado inicial. *b)*  $\Delta T = 0$  en todo proceso isotérmico. *c)* Todo proceso que tenga  $\Delta T = 0$  es isotérmico. *d)*  $\Delta U = 0$  en un cambio de fase reversible con  $T$  y  $P$  constantes. *e)*  $q$  debe ser cero en un proceso isotérmico. *f)*  $\Delta T$  debe ser cero en un proceso adiabático.

**2.43** Establezca si cada una de las siguientes es propiedad de un sistema termodinámico o se refiere a un proceso no infinitesimal: *a)*  $q$ ; *b)*  $U$ ; *c)*  $\Delta H$ ; *d)*  $w$ ; *e)*  $C_V$ ; *f)*  $\mu_{JT}$ ; *g)*  $H$ .

**2.44** Proporcione el valor de  $C_{pr}$  [ecuación (2.50)] para *a)* la fusión de hielo a 0°C y 1 atm, *b)* la congelación de agua a 0°C y 1 atm, *c)* la expansión isotérmica reversible de un gas perfecto y *d)* la expansión adiabática reversible de un gas perfecto.

**2.45** (*Este problema es en especial instructivo.*) En cada uno de los siguientes procesos deduzca si cada cantidad  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  es positiva, cero o negativa. *a)* Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm y un punto de fusión normal. *b)* Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0°C. *c)* Expansión adiabática reversible de un gas perfecto. *d)* Expansión isotérmica reversible de un gas perfecto. *e)* Expansión adiabática de un gas perfecto en vacío (experimento de Joule). *f)* Flujo adiabático de Joule-Thomson de un gas perfecto. *g)* Calentamiento reversible de un gas perfecto con  $P$  constante. *h)* Enfriamiento reversible de un gas perfecto con  $V$  constante.

**2.46** En cada proceso indique si cada una de  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  es positiva, cero o negativa. *a)* Combustión de benceno en un recipiente sellado con paredes rígidas adiabáticas. *b)* Combustión de benceno en un recipiente sellado y sumergido en un baño de agua a 25 °C y que tiene paredes rígidas térmicamente conductoras. *c)* Expansión adiabática de un gas no ideal en vacío.

**2.47** Un mol de agua líquida a 30°C se comprime adiabáticamente, lo que aumenta  $P$  de 1.00 a 10.00 atm. Como los líquidos y los sólidos son muy incompresibles, es buena aproximación tomar  $V$  como invariable en este proceso. Con esta aproximación, calcule  $q$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso.

**2.48** La capacidad calorífica molar del oxígeno con presión constante para temperaturas en el intervalo de 300 a 400 K y presiones bajas o moderadas puede aproximarse como  $C_{p,m} = a + bT$ , donde  $a = 6.15 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $b = 0.00310 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ . *a)* Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  cuando 2.00 moles de  $\text{O}_2$  se calientan reversiblemente desde  $27^\circ\text{C}$  hasta  $127^\circ\text{C}$  con  $P$  fija en 1.00 atm. Suponga un comportamiento de gas perfecto. *b)* Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  cuando 2.00 moles de  $\text{O}_2$  inicialmente a 1.00 atm se calientan reversiblemente desde  $27^\circ\text{C}$  hasta  $127^\circ\text{C}$  con  $V$  fijo.

**2.49** En este problema use  $333.6 \text{ J/g}$  y  $2256.7 \text{ J/g}$  como calores latentes de fusión y vaporización del agua en los puntos normales de fusión y ebullición,  $c_p = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para agua líquida,  $\rho = 0.917 \text{ g/cm}^3$  para hielo a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ,  $\rho = 1.000 \text{ g/cm}^3$ , y  $0.958 \text{ g/cm}^3$  para agua a  $1 \text{ atm}$  y  $0$  y  $100^\circ\text{C}$ , respectivamente. (Para agua líquida,  $c_p$  varía un poco con  $T$ . El valor dado es un promedio sobre el intervalo de  $0$  a  $100^\circ\text{C}$ ; véase la figura 2.15.) Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para *a)* la fusión de 1 mol de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , *b)* el calentamiento reversible con presión constante de 1 mol de agua líquida de  $0$  a  $100^\circ\text{C}$  a  $1 \text{ atm}$  y *c)* la vaporización de 1 mol de agua a  $100^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ .

**2.50** Calcule  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada uno de los siguientes cambios de estado de 2.50 moles de un gas monoatómico perfecto con  $C_{v,m} = 1.5R$  para todas las temperaturas: *a)* (1.50 atm, 400 K)  $\rightarrow$  (3.00 atm, 600 K); *b)* (2.50 atm, 20.0 L)  $\rightarrow$  (2.00 atm, 30.0 L); *c)* (28.5, L, 400 K)  $\rightarrow$  (42.01 L, 400 K).

**2.51** ¿Pueden  $q$  y  $w$  calcularse para el proceso del problema 2.50? Si la respuesta es afirmativa, calcúlelos para cada proceso.

**2.52** Para cierto gas perfecto,  $C_{v,m} = 2.5R$  en todas las temperaturas. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  cuando 2.00 moles de este gas experimentan cada uno de los siguientes procesos: *a)* una expansión isobárica reversible desde (1.00 atm,  $20.0 \text{ dm}^3$ ) hasta (1.00 atm,  $40.0 \text{ dm}^3$ ), *b)* un cambio isocórico reversible de estado desde (1.00 atm,  $40.0 \text{ dm}^3$ ) hasta (0.500 atm,  $40.0 \text{ dm}^3$ ), *c)* una compresión isotérmica reversible desde (0.500 atm,  $40.0 \text{ dm}^3$ ) hasta (1.00 atm,  $20.0 \text{ dm}^3$ ). Bosqueje cada proceso en el mismo diagrama  $P$ - $V$  y calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para un ciclo que consista en los pasos *a)*, *b)* y *c)*.

## Sección 2.11

**2.53** Clasifique cada uno de los siguientes términos como energía cinética, energía potencial o ambas: *a)* energía traslacional, *b)* energía rotacional, *c)* energía vibracional y *d)* energía electrónica.

**2.54** Explique por qué  $C_{p,m}$  de gas He a 10 K y 1 atm es mayor que  $5/2R$ .

**2.55** *a)* Calcule el volumen de 1 mol de gas ideal a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . Considere que el gas está en un recipiente cúbico. Si las moléculas de gas se distribuyen de manera uniforme en el espacio con igual espaciado entre moléculas adyacentes (desde luego, esto en realidad no es así), el volumen de gas puede dividirse en un número de Avogadro de cubos imaginarios de igual tamaño, cada uno de los cuales con una molécula en su centro. Calcule la longitud de la arista de cada cubo. *b)* ¿Cuál es la distancia entre los centros de las moléculas de gas distribuidas de manera uniforme a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ? *c)* Responda *b)* con un gas a  $25^\circ\text{C}$  y  $40 \text{ atm}$ .

**2.56** Estime  $C_{v,m}$  y  $C_{p,m}$  a 300 K y 1 atm para *a)*  $\text{Ne(g)}$  y *b)*  $\text{CO(g)}$ .

**2.57** Con la figura 2.15 decida si  $U_{\text{intermol}}$  de agua líquida aumenta o disminuye cuando se incrementa  $T$ .

## General

**2.58** *a)* Con los datos de Rumford de la sección 2.4 estime la relación entre la caloría “antigua” (como se definió en la sección 2.3) y el

joule. Use 1 caballo de fuerza = 746 W. *b)* Lo mismo que en *a)* con los datos de Joule de la sección 2.4.

**2.59** Los estudiantes con frecuencia cometen errores en las cifras significativas al tomar recíprocos, calcular logaritmos y antilogaritmos, y determinar la diferencia de números casi iguales. *a)* Para una temperatura de  $1.8^\circ\text{C}$ , calcule  $T^{-1}$  (donde  $T$  es la temperatura absoluta) hasta el número apropiado de cifras significativas. *b)* Determine los logaritmos comunes de los siguientes números:  $4.83$  y  $4.84$ ,  $4.83 \times 10^{20}$  y  $4.84 \times 10^{20}$ . A partir de los resultados, formule una regla respecto del número adecuado de cifras significativas en el logaritmo de un número conocido hasta  $n$  cifras significativas. *c)* Calcule  $(210.6 \text{ K})^{-1} - (211.5 \text{ K})^{-1}$  hasta el número adecuado de cifras significativas.

**2.60** *a)* Un gas que cumple la ecuación de estado de Van der Waals (1.39) se somete a un cambio de volumen isotérmico reversible de  $V_1$  a  $V_2$ . Obtenga la expresión para el trabajo  $w$ . Verifique que su resultado se reduzca a (2.74) con  $a = 0 = b$ . *b)* Con el resultado de *a)* determine  $w$  correspondiente a 0.500 mol de  $\text{N}_2$  que se expande reversiblemente desde 0.400 L hasta 0.800 L a 300 K. En la sección 8.4 consulte los valores  $a$  y  $b$  de  $\text{N}_2$ . Compare el resultado con el que se encontró si se supone que  $\text{N}_2$  es un gas perfecto.

**2.61** *a)* Si la temperatura de un sistema disminuye  $8.0^\circ\text{C}$ , ¿cuánto es  $\Delta T$  en kelvins? *b)* Cierta sistema tiene  $C_p = 5.00 \text{ J/}^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es su  $C_p$  en joules por kelvin?

**2.62** Explique por qué la ley de Boyle  $PV = \text{constante}$  para un gas ideal no contradice la ecuación  $PV^\gamma = \text{constante}$  para un proceso adiabático reversible en un gas perfecto con  $C_V$  constante.

**2.63** Señale el error en la sección 2.12 que dio  $q = 0$  para un proceso isotérmico reversible en un gas perfecto.

**2.64** Un gas perfecto con  $C_{v,m} = 3R$  independiente de  $T$  se expande de manera adiabática en un vacío, lo que duplica su volumen. Dos estudiantes presentan los siguientes análisis en conflicto. Genevieve utiliza la ecuación (2.76) para escribir  $T_2/T_1 = (V_1/2V)^{R/3R}$  y  $T_2/T_1^{1/3}$ . Wendy escribe  $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$  y  $\Delta U = C_V \Delta T$ , por lo que  $\Delta T = 0$  y  $T_2 = T_1$ . ¿Cuál de las estudiantes realizó el análisis correcto? ¿Qué error cometió el otro estudiante?

**2.65** Un gas perfecto experimenta un proceso de expansión con presión constante. ¿Su energía interna aumenta o disminuye? Justifique su respuesta.

**2.66** Clasifique cada una de las siguientes propiedades como intensiva o extensiva e indique las unidades SI de cada una: *a)* densidad, *b)*  $U$ ; *c)*  $H_m$ ; *d)*  $C_p$ ; *e)*  $C_p$ ; *f)*  $C_{p,m}$ ; *g)*  $P$ ; *h)* masa molar e *i)*  $T$ .

**2.67** Un estudiante que intenta recordar cierta fórmula llega a  $C_p - C_v = TV\alpha^m/\kappa^n$ , donde  $m$  y  $n$  son ciertos enteros cuyos valores el estudiante olvidó y los símbolos restantes tienen sus significados usuales. Recorra a consideraciones dimensionales para determinar  $m$  y  $n$ .

**2.68** Como las capacidades caloríficas por volumen unitario de gases son pequeñas, no son sencillas las mediciones exactas de  $C_p$  o  $C_v$  para gases. La medición precisa del cociente de capacidad calorífica  $\gamma$  de un gas (por ejemplo, mediante la medición de la velocidad del sonido en el gas) es fácil. Para  $\text{CCl}_4$  gaseoso a 0.1 bar y  $20^\circ\text{C}$ , los experimentos producen  $\gamma = 1.13$ . Determine  $C_{p,m}$  y  $C_{v,m}$  para  $\text{CCl}_4(\text{g})$  a  $20^\circ\text{C}$  y 1 bar.

**2.69** Indique las unidades SI de cada una de las siguientes propiedades y señale si cada una es extensiva o intensiva. *a)*  $(\partial V/\partial T)_p$ ; *b)*  $V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ ; *c)*  $(\partial V/\partial T)_T$ ; *d)*  $(\partial U/\partial V)_T$ ; *e)*  $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$ .

**2.70** Indique si cada una de las siguientes cantidades es infinitesimalmente pequeña o no. *a)*  $\Delta V$ ; *b)*  $dw_{\text{rev}}$ ; *c)*  $(\partial H/\partial T)_p$ ; *d)*  $V dP$ .

**2.71** ¿Verdadero o falso? *a)*  $\Delta H$  es una función de estado. *b)*  $C_V$  es independiente de  $T$  en todo gas perfecto. *c)*  $\Delta U = q + w$  en todo sistema termodinámico en reposo y ausencia de campos externos. *d)* Un proceso en el cual la temperatura final es igual a la temperatura inicial debe ser isotérmico. *e)* Para un sistema cerrado en reposo y ausencia de campos externos,  $U = q + w$ . *f)*  $U$  permanece constante en todo proceso isotérmico en un sistema cerrado. *g)*  $q = 0$  en todo proceso cíclico. *h)*  $\Delta U = 0$  en todo proceso cíclico. *i)*  $\Delta T = 0$  para todo proceso adiabático en un sistema cerrado. *j)* Un proceso termodinámico se indica especificando el estado inicial y el estado final del sistema. *k)* Si un sistema cerrado en reposo y ausencia de campos externos experimenta un proceso adiabático que tiene  $w = 0$ , entonces

la temperatura del sistema debe permanecer constante. *l)* El trabajo  $P$ - $V$  suele ser insignificante en sólidos y líquidos. *m)* Si ni el calor ni la materia pueden entrar o salir de un sistema, el sistema debe estar aislado. *n)* En un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ , un proceso a presión constante que tiene  $q > 0$  debe tener  $\Delta T > 0$ . *o)*  $\int_1^2 (1/V) dV = \ln(V_2 - V_1)$ . *p)* El valor de  $\Delta U$  es independiente de la trayectoria (proceso) para ir del estado 1 al 2. *q)* En cualquier proceso,  $\Delta T = \Delta t$ , donde  $T$  y  $t$  son las temperaturas Kelvin y Celsius. *r)* Si  $q = 0$  en un proceso, entonces el proceso debe ser isotérmico. *s)* En un proceso reversible,  $P$  debe ser constante. *t)*  $\int_{T_1}^{T_2} (1/T) dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$ . *u)* Si la temperatura final es igual a la temperatura inicial, el proceso debe ser isotérmico. *v)*  $\int_{T_1}^{T_2} T dV = 1/2(T_2 - T_1)^2$ .

# La segunda ley de la termodinámica

Una de las principales aplicaciones de la termodinámica en la química es proporcionar información acerca del equilibrio en sistemas químicos. Si se mezclan gases de nitrógeno e hidrógeno junto con un catalizador, algunas porciones de cada gas reaccionan para formar amoníaco. La primera ley asegura que la energía total del sistema más los alrededores permanece constante durante la reacción, pero la primera ley no indica la concentración de equilibrio final. Se verá que la segunda ley proporciona esta información. La segunda ley conduce a la existencia de la función de estado entropía  $S$ , la cual posee la propiedad de que en un sistema aislado el equilibrio se alcanza cuando la entropía es máxima. La segunda ley de la termodinámica se enuncia en la sección 3.1. La deducción de la existencia de la función de estado  $S$  a partir de la segunda ley se lleva a cabo en las secciones 3.2 y 3.3. El resto de este capítulo muestra cómo calcular los cambios de entropía en procesos (sección 3.4) y la relación entre entropía y equilibrio (sección 3.5), define la escala de temperaturas termodinámicas (sección 3.6) y analiza la interpretación molecular de la entropía en términos de probabilidad y dispersión de energía (sección 3.7). Los detalles de la obtención de la función de estado  $S$  en las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 no son importantes. Lo fundamental son los resultados finales, ecuaciones (3.20) y (3.21), y el uso de estas ecuaciones para calcular los cambios de entropía en procesos.

La energía es una propiedad tanto molecular como macroscópica, y desempeña un papel principal tanto en la química cuántica como en la termodinámica. La entropía es una propiedad macroscópica, no una propiedad molecular. Una sola molécula no tiene una entropía. Sólo a una colección de un gran número de moléculas se le puede asignar una entropía. La entropía es una propiedad menos intuitivamente obvia que la energía. El concepto de entropía se ha aplicado —quizá mal— en muchos campos ajenos a las ciencias, como se aprecia en libros con títulos tales como *Entropía y arte*, *Teoría de la entropía social*, *Entropía y modelado urbano regional* y *Economía, entropía y ambiente*.

## 3.1 LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

En 1824, el ingeniero francés Sadi Carnot publicó un estudio sobre la eficiencia teórica de las máquinas térmicas, *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*, en el cual señalaba que, para que una máquina térmica produjese trabajo mecánico continuo, debía intercambiar calor con dos cuerpos a diferentes temperaturas, absorbiendo calor del cuerpo caliente y descargando calor al cuerpo frío. Sin un cuerpo frío para la descarga de calor, la máquina no funcionaría de manera continua. Ésta es la idea esencial de una forma de la segunda ley de la termodinámica. El trabajo de Carnot tuvo poca influencia cuando se publicó. Carnot trabajó cuando se creía en la teoría calórica del calor; su libro partió de dicha teoría y establecía de manera incorrecta que el calor descargado en el cuerpo frío era igual al calor absorbido desde el cuerpo caliente. Cuando se redescubrió la obra de Carnot en la década de 1840 causó confusión por un tiempo, pues el trabajo de Joule había derrumbado la teoría del calórico. Después, alrededor de 1850, Rudolph Clausius y William Thomson (lord Kelvin) corrigieron el trabajo de Carnot para adecuarlo a la primera ley de la termodinámica.

Carnot murió de cólera en 1832, a los 36 años de edad. Sus notas inéditas demostraron que creía que la teoría del calórico era falsa, y planeaba experimentos para demostrarlo. Algunos de estos experimen-

## SUMARIO

- 3.1 La segunda ley de la termodinámica
- 3.2 Máquinas térmicas
- 3.3 Entropía
- 3.4 Cálculo de los cambios de entropía
- 3.5 Entropía, reversibilidad e irreversibilidad
- 3.6 La escala de temperaturas termodinámicas
- 3.7 ¿Qué es la entropía?
- 3.8 Entropía, tiempo y cosmología
- 3.9 Resumen

tos planeados eran la agitación vigorosa de líquidos y la medición de “la potencia motriz consumida y el calor producido”. En las notas de Carnot se lee: “El calor no es más que una fuerza motriz, o más bien movimiento, que cambió su forma... La potencia [motriz] es, en cantidad, invariable en naturaleza; nunca se... produce ni se destruye.”

Hay varias maneras de enunciar la segunda ley. Aplicaremos el siguiente enunciado, **el de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica**, debido originalmente a William Thomson y después replanteado por Planck:

**Es imposible que un sistema experimente un proceso cíclico cuyo único efecto sea el flujo del calor hacia el sistema desde la fuente de calor y el desempeño de una cantidad equivalente de trabajo por el sistema sobre los alrededores.**

Por *fente de calor* o *baño de calor* se entiende el cuerpo en equilibrio térmico a temperatura constante y lo bastante grande para que fluya calor entre él y el sistema de manera que no se provoque un cambio importante en la temperatura de la fuente.

La segunda ley afirma que es imposible construir una máquina cíclica que convierta calor en trabajo con 100% de eficiencia (figura 3.1). Advertía que la existencia de una máquina de este tipo no violaría la primera ley, pues la energía se conserva en la operación de la máquina.

Al igual que la primera ley, la segunda es una generalización de la experiencia. Hay tres tipos de evidencia para la segunda ley. Primero está el fracaso de construir una máquina como la de la figura 3.1. Si se dispusiese de tal máquina, se aprovecharía la atmósfera como fuente de calor y se extraería de manera continua energía de la atmósfera para convertirla por completo en trabajo útil. Sería bueno tener una máquina de este tipo, pero nadie ha sido capaz de construir una. Segundo, y más convincente, es el hecho de que la segunda ley conduce a muchas conclusiones acerca del equilibrio en sistemas químicos, y estas conclusiones se han verificado. Por ejemplo, se verá que la segunda ley muestra que la presión de vapor de una sustancia pura varía con la temperatura de acuerdo con  $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V)$ , donde  $\Delta H$  y  $\Delta V$  son el calor de vaporización y el cambio de volumen en la vaporización, ecuación verificada de manera experimental. Tercero, la mecánica estadística demuestra que la segunda ley se cumple como consecuencia de ciertas suposiciones en torno al nivel molecular.

**Figura 3.1**

Sistema que viola la segunda ley de la termodinámica, pero no la primera ley.



La primera ley afirma que la salida de trabajo no puede ser producto de una máquina cíclica sin una cantidad equivalente de entrada de energía. La segunda ley señala que es imposible tener una máquina cíclica que convierta por completo la energía molecular al azar del flujo térmico en un movimiento ordenado de trabajo mecánico. Como señaló alguien ingenioso, la primera ley dice que no se puede ganar, y la segunda, que ni siquiera se puede empatar.

Advertía que la segunda ley no prohíbe la conversión completa de calor en trabajo en un proceso *no cíclico*. Así, si se calienta de manera reversible e isotérmica un gas completo, el gas se expande y, como  $\Delta U = 0$ , el trabajo del gas es igual a la entrada de calor [ecuación (2.74)]. Sin embargo, una máquina que opere de manera continua no puede basarse en una expansión de este tipo. A la larga, el émbolo se caerá del cilindro. Una máquina que opere en forma continua debe funcionar con un proceso cíclico.

Otro enunciado de la segunda ley es el de *Clausius*:

**Es imposible que un sistema experimente un proceso cíclico cuyos únicos efectos sean el flujo del calor hacia el sistema desde una fuente fría y el flujo de una cantidad igual de calor desde el sistema hacia una fuente caliente.**

La prueba de la equivalencia de los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck se señala en *Kestin*, sección 9.3.

## 3.2 MÁQUINAS TÉRMICAS

A partir de la segunda ley se deducirán teoremas sobre la eficiencia de máquinas térmicas. Los químicos tienen poco interés en las máquinas térmicas, pero su estudio forma parte de una

cadena de razonamiento que culminará con la obtención del criterio para determinar la posición del equilibrio químico en el sistema. Además, el estudio de la eficiencia de máquinas térmicas se relaciona con la pregunta básica de qué limitaciones existen para la conversión de calor en trabajo.

### Máquinas térmicas

Una **máquina térmica** convierte parte de la energía molecular aleatoria del flujo de calor en energía mecánica macroscópica (trabajo). El fluido de trabajo (por ejemplo, vapor en una máquina de vapor) se calienta en un cilindro, y su expansión mueve un émbolo, con lo cual realiza trabajo mecánico. Para que la máquina opere de manera continua, el fluido de trabajo tiene que enfriarse para volver a su estado original, y el émbolo debe regresar a su posición original antes de volver a calentar al fluido de trabajo y obtener otra expansión productora de trabajo. En consecuencia, el fluido de trabajo experimenta un proceso cíclico. Los aspectos esenciales del ciclo son la absorción del calor  $q_C$  por el fluido de trabajo de un cuerpo caliente (por ejemplo, la caldera), el desempeño de trabajo  $-w$  por el fluido de trabajo sobre los alrededores y la emisión de calor  $-q_F$  por parte del fluido de trabajo a un cuerpo frío (por ejemplo, el condensador), y el retorno del fluido de trabajo a su estado original al final del ciclo. El sistema es el fluido de trabajo.

La convención es que  $w$  es el trabajo *sobre* el sistema. El trabajo realizado *por* el sistema es  $-w$ . De igual modo,  $q$  representa el calor que fluye hacia el sistema, y  $-q_F$ , el calor que fluye del sistema al cuerpo frío en un ciclo. En una máquina térmica,  $q_C > 0$ ,  $-w > 0$  y  $-q_F > 0$ , de manera que  $w < 0$  y  $q_F < 0$ . La cantidad  $w$  es negativa en una máquina térmica porque la máquina efectúa trabajo positivo en sus alrededores;  $q_F$  es negativo en una máquina térmica porque el calor positivo fluye desde el sistema hacia el cuerpo frío.

Aunque lo anterior es una idealización del funcionamiento de las máquinas térmicas reales, contiene los aspectos esenciales de una máquina térmica real.

La *eficiencia*  $e$  de una máquina térmica es la fracción de energía de entrada que aparece como salida de energía útil, es decir, que aparece como trabajo. La entrada de energía por ciclo es la entrada de calor  $q_C$  a la máquina. (La fuente de esta energía puede ser la combustión de aceite o carbón para calentar la caldera.) Se tiene

$$e = \frac{\text{salida de trabajo por ciclo}}{\text{entrada de energía por ciclo}} = \frac{-w}{q_C} = \frac{|w|}{q_C} \quad (3.1)$$

En un ciclo de operación, la primera ley produce  $\Delta U = 0 = q + w = q_C + q_F + w$ , y

$$-w = q_C + q_F \quad (3.2)$$

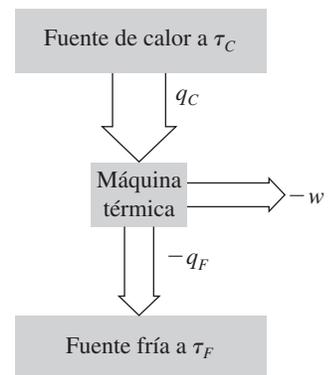
donde las cantidades en (3.2) son para un ciclo. La ecuación (3.2) bien puede escribirse como  $q_C = -w + (-q_F)$ ; la entrada de energía por ciclo,  $q_C$ , se divide entre la salida de trabajo  $-w$  y el calor  $-q_F$  descargado al cuerpo frío. El uso de (3.2) en (3.1) produce

$$e = \frac{q_C + q_F}{q_C} = 1 + \frac{q_F}{q_C} \quad (3.3)$$

Como  $q_F$  es negativa y  $q_C$  positiva, la eficiencia es menor que 1.

Para simplificar más el análisis se supone que el calor  $q_C$  se absorbe de una fuente caliente y que  $-q_F$  se emite a una fuente fría, y que cada fuente es lo bastante grande para asegurar que su temperatura no se modifique por la interacción con la máquina. La figura 3.2 es un diagrama esquemático de la máquina térmica.

Como nuestro análisis en este punto no requiere especificar la escala de temperaturas, en vez de denotar las temperaturas con el símbolo  $T$  (que indica la escala de gas ideal; sección 1.5), se usará  $\tau$  (tau). Las temperaturas de las fuentes caliente y fría se denominan  $\tau_C$  y  $\tau_F$ . La escala  $\tau$  puede ser una escala de gas ideal, basarse en la expansión de mercurio líquido o ser alguna otra escala. La única restricción es que la escala  $\tau$  siempre dé lecturas tales que las temperaturas de la fuente caliente sean mayores que la de la fuente fría:  $\tau_C > \tau_F$ . En la sección 3.6 se verán los motivos para no especificar la escala de temperatura.



**Figura 3.2**

Máquina térmica que opera entre dos temperaturas. Las cantidades de calor y trabajo corresponden a un ciclo. La anchura de las flechas indica que  $q_C = -w - q_F$ .

## Principio de Carnot

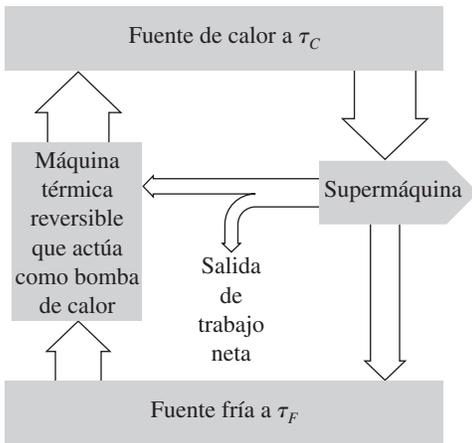
Ahora, con la segunda ley se demostrará el *principio de Carnot*: *Ninguna máquina térmica es más eficiente que una máquina térmica reversible cuando ambas trabajan entre el mismo par de temperaturas  $\tau_C$  y  $\tau_F$* . O, dicho de otra manera, la máxima cantidad de trabajo que se puede obtener del suministro de una cantidad dada de calor, se obtiene con una máquina reversible.

Para demostrar el principio de Carnot supondremos que esto es falso y se verá que esta suposición lleva a una violación de la segunda ley. Así, considere una supermáquina cuya eficiencia  $e_{\text{super}}$  excede la eficiencia  $e_{\text{rev}}$  de alguna máquina reversible que trabaja entre las dos mismas temperaturas que la supermáquina:

$$e_{\text{super}} > e_{\text{rev}} \quad (3.4)$$

donde, de (3.1),

$$e_{\text{super}} = \frac{-w_{\text{super}}}{q_{C,\text{super}}}, \quad e_{\text{rev}} = \frac{-w_{\text{rev}}}{q_{C,\text{rev}}} \quad (3.5)$$



**Figura 3.3**

Bomba de calor reversible acoplada con una supermáquina.

Ahora operemos la máquina reversible a la inversa, con trabajo positivo  $w_{\text{rev}}$  sobre ella para que absorba calor  $q_{F,\text{rev}}$  de la fuente fría y emita calor  $-q_{C,\text{rev}}$  hacia la fuente caliente, donde estas cantidades corresponden a un ciclo. De tal modo funciona como bomba de calor, o refrigerador. Como la máquina es reversible, las magnitudes de los dos calores y el trabajo son las *mismas* para un ciclo de operación como bomba térmica o para un ciclo de operación como máquina de vapor, salvo que todos los signos se cambian. Acoplamos la bomba térmica reversible con la supermáquina, de manera que los dos sistemas utilicen el mismo par de fuentes (figura 3.3).

Operemos la supermáquina con una tasa tal que extraiga calor de la fuente caliente a la misma tasa con que la bomba de calor reversible deposita calor en esta fuente. Así, suponga que un ciclo de la supermáquina absorbe 1.3 veces tanto calor de la fuente caliente como un ciclo de la bomba de calor reversible lo deposita en la fuente caliente. La supermáquina completaría entonces 10 ciclos en el tiempo en que la bomba de calor completa 13 ciclos. Después de cada 10 ciclos de la supermáquina, ambos dispositivos vuelven a sus estados originales, por lo que el dispositivo combinado es cíclico.

Como la magnitud del intercambio de calor con la fuente caliente es la misma para las dos máquinas, y como suponemos que la supermáquina es más eficiente que la máquina reversible, las ecuaciones de (3.5) muestran que la supermáquina entregará más salida de trabajo que el trabajo puesto en la bomba de calor reversible. En consecuencia, es posible usar *parte* de la salida del trabajo mecánico de la supermáquina para suministrar *todo* el trabajo necesario para operar la bomba de calor reversible y aún tener cierta salida de trabajo neto adicional de la supermáquina. Esta salida de trabajo, por la primera ley, debe haber venido de alguna entrada de energía al sistema de la bomba de calor reversible más la supermáquina. Como no hay absorción o emisión neta del calor a la fuente caliente, esta entrada de energía debe haber venido de una absorción neta de calor desde la fuente fría. El resultado neto es una absorción de calor de la fuente fría y su conversión completa en trabajo mediante un proceso cíclico.

Sin embargo, este proceso cíclico viola el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de termodinámica (sección 3.1) y es, por tanto, imposible. Se llegó a una conclusión imposible por medio de la suposición inicial de la existencia de una supermáquina con  $e_{\text{super}} > e_{\text{rev}}$ . Por tanto, se concluye que esta suposición es falsa. Se demostró que

$$e(\text{cualquier máquina}) \leq e(\text{una máquina reversible}) \quad (3.6)$$

para máquinas térmicas que operan entre las mismas dos temperaturas. (Para aumentar la eficiencia de una máquina real se puede reducir la cantidad de irreversibilidad, por ejemplo, con lubricación para reducir la fricción.)

Considérense ahora dos máquinas térmicas reversibles, A y B, que trabajan entre las mismas dos temperaturas con eficiencias  $e_{\text{rev,A}}$  y  $e_{\text{rev,B}}$ . Si se sustituye la supermáquina en el razonamiento anterior con la máquina A operando hacia adelante y la máquina B operando hacia atrás como bomba de calor, el mismo razonamiento que generó (3.6) produce  $e_{\text{rev,A}} \leq e_{\text{rev,B}}$ . Si

ahora se intercambian A y B, operando B hacia adelante y A hacia atrás, el mismo razonamiento produce  $e_{\text{rev},B} \leq e_{\text{rev},A}$ . Estas dos relaciones sólo se cumplen si  $e_{\text{rev},A} = e_{\text{rev},B}$ .

Demostramos que (1) todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia  $e_{\text{rev}}$  y (2) esta eficiencia reversible es la máxima posible para toda máquina térmica que opere entre estas temperaturas, por lo que

$$e_{\text{irrev}} \leq e_{\text{rev}} \quad (3.7)$$

Estas conclusiones son independientes de la naturaleza del fluido de trabajo utilizada en las máquinas térmicas y del tipo de trabajo, y se cumplen también para trabajo no  $P$ - $V$ . La única suposición fue la validez de la segunda ley de la termodinámica.

### Cálculo de $e_{\text{rev}}$

Como la eficiencia de cualquier máquina reversible que trabaje entre las temperaturas  $\tau_C$  y  $\tau_F$  es la misma, esta eficiencia  $e_{\text{rev}}$  depende sólo de  $\tau_C$  y  $\tau_F$ :

$$e_{\text{rev}} = f(\tau_C, \tau_F) \quad (3.8)$$

La función  $f$  depende de la escala de temperatura. Ahora se encontrará  $f$  para la escala de temperatura de gas ideal, con  $\tau = T$ . Como  $e_{\text{rev}}$  es independiente de la naturaleza del fluido de trabajo,  $f$  se puede obtener con el empleo de cualquier fluido de trabajo. Sabemos bastante de los gases perfectos, de modo que lo elegimos como fluido de trabajo.

Considere primero la naturaleza del ciclo con que se derivó (3.8). El primer paso implicó la absorción de calor  $q_C$  desde una fuente cuya temperatura permanecía en  $T_C$ . Como se considera una máquina reversible, el gas también debe permanecer a temperatura  $T_C$  durante la absorción de calor de la fuente. (El flujo de calor entre dos cuerpos con una diferencia finita de temperatura es un proceso irreversible.) Así, el primer paso del ciclo es un proceso *isotérmico*. Además, como  $\Delta U = 0$  en un proceso isotérmico para un gas perfecto [ecuación 2.67)], se sigue que, para mantener  $U$  como constante, el gas debe expandirse y efectuar un trabajo sobre los alrededores igual al calor absorbido en el primer paso. El primer paso del ciclo es así una expansión isotérmica reversible, como se muestra mediante la línea del estado 1 al estado 2 en la figura 3.4a). De igual manera, cuando el gas entrega calor a  $T_F$ , se tiene una compresión isotérmica reversible a temperatura  $T_F$ . La isoterma  $T_F$  se encuentra por debajo de la isoterma  $T_C$  y es la línea del estado 3 al estado 4 en la figura 3.4a). Para un ciclo completo se deben tener pasos que conecten los estados 2 y 3, y los estados 4 y 1. Supusimos que el calor se transfiere sólo a  $T_C$  y  $T_F$ . Por tanto, las dos isotermas en la figura 3.4a) deben conectarse mediante dos pasos sin transferencia de calor, es decir, mediante dos **adiabáticas** reversibles.

Este ciclo reversible se llama ciclo de Carnot [figura 3.4b)]. El fluido de trabajo no necesita ser un gas perfecto. Un **ciclo de Carnot** se define como un ciclo *reversible* que consiste en dos pasos isotérmicos a diferentes temperaturas y dos pasos adiabáticos.

Ahora se calcula la eficiencia del ciclo de Carnot  $e_{\text{rev}}$  en una escala de temperatura de gas ideal  $T$ . Se usa un gas perfecto como fluido de trabajo con la restricción de trabajo  $P$ - $V$ . La primera ley indica que  $dU = dq + dw = dq - P dV$  para un cambio de volumen reversible. En un gas perfecto,  $P = nRT/V$  y  $dU = C_V(T) dT$ . La primera ley se convierte en

$$C_V dT = dq - nRT dV/V$$

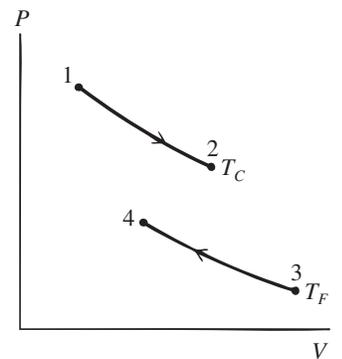
para un gas perfecto. Se divide entre  $T$  y se integra sobre el ciclo de Carnot para obtener

$$\oint C_V(T) \frac{dT}{T} = \oint \frac{dq}{T} - nR \oint \frac{dV}{V} \quad (3.9)$$

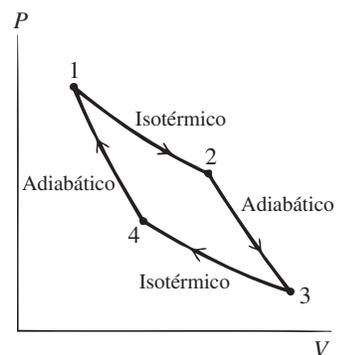
Cada integral en (3.9) es la suma de cuatro integrales de línea, una por cada paso del ciclo de Carnot en la figura 3.4b). Se tiene

$$\oint C_V(T) \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T} dT + \int_{T_3}^{T_4} \frac{C_V(T)}{T} dT + \int_{T_4}^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (3.10)$$

Cada integral en el lado derecho de (3.10) tiene un integrando que es una función sólo de  $T$ , y en consecuencia cada una de estas integrales es una integral definida ordinaria. La identidad



a)



b)

**Figura 3.4**

a) Pasos isotérmicos del ciclo de máquina térmica reversible. b) Ciclo de Carnot completo. (No está a escala.)

$\int_a^b f(T) dT + \int_b^c f(T) dT = \int_a^c f(T) dT$  (sección 1.8) muestra que la suma de las dos primeras integrales del lado derecho (3.10) es  $\int_{T_1}^{T_3} (C_V/T) dT$  y que la suma de las dos últimas integrales en el lado derecho de (3.10) es  $\int_{T_3}^{T_1} (C_V/T) dT$ . Por tanto, el lado derecho de (3.10) es igual a  $\int_{T_1}^{T_3} (C_V/T) dT + \int_{T_3}^{T_1} (C_V/T) dT = \int_{T_1}^{T_1} (C_V/T) dT = 0$ . Así, (3.10) se convierte en

$$\oint C_V(T) \frac{dT}{T} = 0 \quad (3.11)$$

La integral cíclica en (3.11) debe ser cero porque  $[C_V(T)/T] dT$  es la diferencial de una función de estado, a saber, cierta función de  $T$  cuya derivada es  $C_V(T)/T$ . (Consulte la sección 2.10.) Adverta, sin embargo, que la integral de  $P dV$  no es cero para un ciclo, pues  $P dV$  no es la diferencial de una función de estado.

La segunda integral del lado derecho de (3.9) también debe ser cero. Esto se debe a que  $dV/V$  es la diferencial de una función de estado (a saber,  $\ln V$ ), y su integral de línea es en consecuencia cero en un proceso cíclico.

Por tanto, (3.9) se convierte en

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad \text{ciclo de Carnot, gas perf.} \quad (3.12)$$

Se tiene

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_2^3 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} + \int_4^1 \frac{dq}{T} \quad (3.13)$$

Como los procesos  $2 \rightarrow 3$  y  $4 \rightarrow 1$  son adiabáticos con  $dq = 0$ , la segunda y cuarta integrales en el lado derecho de (3.13) son cero. En el proceso isotérmico  $1 \rightarrow 2$  se tiene  $T = T_C$ . Como  $T$  es constante, puede sacarse de la integral:  $\int_1^2 T^{-1} dq = T_C^{-1} \int_1^2 dq = q_C/T_C$ . Del mismo modo,  $\int_3^4 T^{-1} dq = q_F/T_F$ . La ecuación (3.12) se convierte en

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_C}{T_C} + \frac{q_F}{T_F} = 0 \quad \text{ciclo de Carnot, gas perf.} \quad (3.14)$$

A continuación se determina  $e_{\text{rev}}$ , la máxima eficiencia posible para la conversión del calor en trabajo. Las ecuaciones (3.3) y (3.14) dan  $e = 1 + q_F/q_C$  y  $q_F/q_C = -T_F/T_C$ . En consecuencia,

$$e_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \quad \text{ciclo de Carnot} \quad (3.15)$$

Se dedujo (3.15) con un gas perfecto como fluido de trabajo, pero, como antes se comprobó que  $e_{\text{rev}}$  es independiente del fluido de trabajo, la ecuación (3.15) debe cumplirse con cualquier fluido de trabajo que se someta a un ciclo de Carnot. Además, como las ecuaciones  $e_{\text{rev}} = 1 + q_F/q_C$  y  $e_{\text{rev}} = 1 - T_F/T_C$  se cumplen con cualquier sustancia de trabajo, debe tenerse  $q_F/q_C = -T_F/T_C$  o  $q_F/T_F + q_C/T_C = 0$  para cualquier sustancia del trabajo. Por tanto,

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_F}{T_F} + \frac{q_C}{T_C} = 0 \quad \text{ciclo de Carnot} \quad (3.16)$$

La ecuación (3.6) se cumple en cualquier sistema cerrado que se someta a un ciclo de Carnot. Con (3.16) se derivará la función de estado entropía en la sección 3.3.

Observe, de (3.15), que cuanto más pequeña sea  $T_F$  y más grande  $T_C$ , más se acercará  $e_{\text{rev}}$  a 1, lo cual representa la conversión completa de la entrada de calor en salida de trabajo. Desde luego, una máquina térmica reversible es una idealización de las máquinas térmicas reales, que necesariamente involucran alguna irreversibilidad en su operación. La eficiencia (3.15) es un límite superior para la eficiencia de las máquinas térmicas reales [ecuación (3.7)].

En su mayor parte, la energía eléctrica se produce mediante máquinas de vapor (más precisamente turbinas de vapor) que accionan alambres conductores a través de campos magnéticos,

con lo que se generan corrientes eléctricas. Una planta eléctrica de vapor moderna puede tener la caldera a  $550^\circ\text{C}$  (con la presión correspondientemente alta) y el condensador a  $40^\circ\text{C}$ . Si opera con un ciclo de Carnot,  $e_{\text{rev}} = 1 - (313 \text{ K})/(823 \text{ K}) = 62\%$ . El ciclo real de una máquina de vapor no es un ciclo de Carnot debido a la irreversibilidad y a que el calor se transfiere a temperaturas entre  $T_C$  y  $T_F$ , así como en  $T_C$  y  $T_F$ . Estos factores hacen que la eficiencia real sea menor de  $62\%$ . La eficiencia de una moderna central eléctrica de vapor es por lo común alrededor de  $40\%$ . (En comparación, las máquinas de vapor de James Watt de finales del siglo XVIII tenían una eficiencia cercana a  $15\%$ .) Por lo común, se emplea agua de río como fuente fría para las centrales eléctricas. Una central eléctrica de  $1\,000 \text{ MW}$  emplea casi 2 millones de L de agua de enfriamiento por minuto (problema 3.29). Alrededor de  $10\%$  de flujo de río en Estados Unidos se aprovecha para enfriar centrales eléctricas. Una planta de cogeneración usa parte del calor de desecho de la generación de electricidad para propósitos tales como el calentamiento de espacios, lo que incrementa la eficiencia total.

La admisión anual de  $10^{14}$  galones de agua de enfriamiento de ríos y aguas costeras por las centrales de potencia eléctrica de Estados Unidos y las plantas industriales mata a miles de millones de peces. Las centrales eléctricas más nuevas recirculan la mayor parte de su agua de enfriamiento después de enfriarla en una torre de enfriamiento, lo que reduce  $95\%$  la matanza de peces. Algunas centrales eléctricas evitan el agua de enfriamiento mediante enfriamiento por aire, pero es mucho más costoso que el enfriamiento con agua.

El análisis de esta sección se aplica sólo a máquinas térmicas, las cuales convierten calor en trabajo. No todas las máquinas son térmicas. Por ejemplo, en una máquina que accione un motor con una batería, la energía de una reacción química se convierte en la batería en energía eléctrica, la cual a su vez se convierte en energía mecánica. Así, la energía química se convierte en trabajo, y no es una máquina térmica. El cuerpo humano convierte energía química en trabajo, y no es una máquina térmica.

### 3.3 ENTROPÍA

En un sistema cerrado que experimente un ciclo de Carnot, la ecuación (3.16) muestra que la integral de  $dq_{\text{rev}}/T$  alrededor del ciclo es cero. El subíndice rev recuerda la naturaleza reversible del ciclo de Carnot.

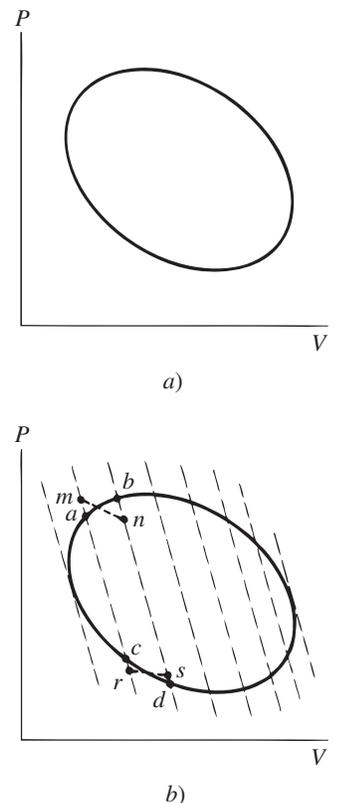
Ahora se extiende este resultado a un ciclo reversible *arbitrario*, y se elimina la restricción de que el calor se intercambia con los alrededores sólo a  $T_C$  y  $T_F$ . Esto mostrará luego que  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado (sección 2.10).

La curva en la figura 3.5a) describe un proceso cíclico arbitrario. Se trazan las adiabáticas reversibles (representadas con líneas discontinuas) que dividen el ciclo en tiras adyacentes [figura 3.5b)]. Considere una de estas tiras, delimitada por las curvas  $ab$  y  $cd$  en la parte superior y en el fondo. Se dibuja una isoterma reversible  $mn$  tal que el área bajo la curva en zigzag  $amnb$  sea igual al área bajo la curva continua  $ab$ . Como estas áreas dan el negativo del trabajo reversible  $w$  hecho en el sistema en cada proceso, se tiene  $w_{amnb} = w_{ab}$ , donde  $ab$  es el proceso a lo largo de la curva continua, y  $amnb$ , el proceso en zigzag a lo largo de las dos adiabáticas y de la isoterma.  $\Delta U$  es independiente de la trayectoria de  $a$  a  $b$ , por lo que  $\Delta U_{amnb} = \Delta U_{ab}$ . De  $\Delta U = q + w$  se concluye que  $q_{amnb} = q_{ab}$ . Como  $am$  y  $nb$  son adiabáticas, se tiene  $q_{amnb} = q_{mn}$ . En consecuencia,  $q_{mn} = q_{ab}$ . De igual manera, se traza la isoterma reversible  $rs$  tal que  $q_{rs} = q_{cd}$ . Como  $mn$  y  $rs$  son isotermas reversibles, y  $ns$  y  $rm$  son adiabáticas reversibles, se pueden usar estas cuatro curvas para realizar un ciclo de Carnot; la ecuación (3.16) da entonces  $q_{mn}/T_{mn} + q_{sr}/T_{sr} = 0$ , y

$$\frac{q_{ab}}{T_{mn}} + \frac{q_{dc}}{T_{sr}} = 0 \quad (3.17)$$

Se puede hacer exactamente lo mismo con cada una de las demás tiras en la figura 3.5b) para obtener una ecuación similar a (3.17) por cada tira.

Considérese ahora el límite cuando se dibujan las adiabáticas cada vez más cerca unas de otras en la figura 3.5b), hasta dividir el ciclo en un número infinito de tiras infinitesimalmente estrechas, en cada una de las cuales se dibujan los zigzag en la parte superior y en el fondo. Conforme la adiabática  $bd$  se acerque más a la adiabática  $ac$ , el punto  $b$  en la punta continua se



**Figura 3.5**

Ciclo reversible arbitrario y su relación con los ciclos de Carnot.

acerca al punto  $a$  y, en el límite, la temperatura  $T_b$  en  $b$  difiere sólo infinitesimalmente de la de  $a$ . Considere que  $T_{ab}$  denota esta temperatura en esencia constante. Además,  $T_{mn}$  en (3.17) (la cual yace entre  $T_a$  y  $T_b$ ) se vuelve en esencia la misma que  $T_{ab}$ . Lo mismo sucede en el fondo de la tira. Además, los calores transferidos se vuelven cantidades infinitesimales en el límite. Así, (3.17) se convierte en este límite

$$\frac{dq_{ab}}{T_{ab}} + \frac{dq_{dc}}{T_{dc}} = 0 \quad (3.18)$$

Lo mismo ocurre en todas las demás tiras cuando se toma el límite, y se cumple una ecuación similar a (3.18) en cada tira infinitesimal. Ahora se suman todas las ecuaciones como la (3.18) para cada tira. Cada término en la suma será infinitesimal y de la forma  $dq/T$ , donde  $dq$  es la transferencia de calor a lo largo de una porción infinitesimal del ciclo arbitrario reversible y  $T$  es la temperatura a la cual ocurre la transferencia de calor. La suma de las infinitesimales es una integral de línea alrededor del ciclo, y se obtiene

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3.19)$$

El subíndice rev recuerda que el ciclo en cuestión es reversible. Si es irreversible, no se puede relacionar con ciclos de Carnot y (3.19) no necesita cumplirse. Aparte del requerimiento de reversibilidad, el ciclo en (3.19) es arbitrario, y (3.19) es la generalización deseada de (3.16).

Como la integral de  $dq_{\text{rev}}/T$  alrededor de cualquier ciclo de reversible es cero, se concluye (sección 2.10) que el valor de la integral de línea  $\int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$  es independiente de la trayectoria entre los estados 1 y 2, y depende sólo de los estados inicial y final. En consecuencia,  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado. Esta función de estado recibe el nombre de **entropía**  $S$ :

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sist. cerrado, proc. rev.} \quad (3.20)^*$$

El cambio de entropía al ir del estado 1 al 2 es igual a la integral de (3.20):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sist. cerrado, proc. rev.} \quad (3.21)^*$$

En este capítulo sólo se han considerado sistemas cerrados;  $q$  no se define para un sistema abierto.

Si un sistema va del estado 1 al 2 mediante un proceso irreversible, los estados intermedios que atraviesa quizá no sean estados de equilibrio termodinámico, y las entropías, temperaturas, etc., de estados intermedios quizá no estén definidas. Sin embargo, como  $S$  es una función de estado, no importa cómo el sistema fue del estado 1 al 2;  $\Delta S$  es la misma para todo proceso (reversible o irreversible) que conecte los estados 1 y 2. Pero es sólo en un proceso reversible que la integral  $dq/T$  representa el cambio de entropía. El cálculo de  $\Delta S$  en un proceso irreversible se considera en la siguiente sección.

Clausius descubrió la función de estado  $S$  en 1854 y la denominó capacidad de transformación (*Verwandlungsinhalt*). Después la renombró entropía, de la palabra griega *trope*, que significa “transformación”, pues  $S$  se relaciona con la transformación de calor en trabajo.

La entropía es una función de estado extensiva. Para ver esto, imagine un sistema en equilibrio que se va a dividir en dos partes. Cada parte, desde luego, está a la misma temperatura  $T$ . Considere que las partes 1 y 2 reciben calores  $dq_1$  y  $dq_2$ , respectivamente, en un proceso reversible. De acuerdo con (3.20), los cambios de entropía para las partes son  $dS_1 = dq_1/T$  y  $dS_2 = dq_2/T$ . Pero el cambio de entropía  $dS$  para el sistema completo es

$$dS = dq/T = (dq_1 + dq_2)/T = dq_1/T + dq_2/T = dS_1 + dS_2 \quad (3.22)$$

La integración produce  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ . Por tanto,  $S = S_1 + S_2$ , y  $S$  es extensiva.

Para una sustancia pura, la **entropía molar** es  $S_m = S/n$ .

Las unidades comunes de  $S$  en (3.20) son J/K o cal/K. Las unidades correspondientes de  $S_m$  son J/(mol K) o cal/(mol K).

El camino de la postulación de la segunda ley a la existencia de  $S$  ha sido largo, por lo que se revisará la cadena de razonamiento que llevó a la entropía.

1. La experiencia muestra que la conversión completa de calor en trabajo en un proceso cíclico es imposible. Esta afirmación es el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley.
2. De acuerdo con el enunciado 1, se demostró que la eficiencia de cualquier máquina térmica que opera en un ciclo de Carnot (reversible) es independiente de la naturaleza del fluido de trabajo, ya que depende sólo de las temperaturas de las fuentes:  $e_{\text{rev}} = -w/q_C = 1 + q_F/q_C = f(\tau_F, \tau_C)$ .
3. Se usó un gas perfecto como fluido de trabajo en un ciclo de Carnot y la escala de temperaturas de gas ideal para encontrar que  $e_{\text{rev}} = 1 - T_F/T_C$ . De acuerdo con el enunciado 2, esta ecuación se cumple para cualquier fluido de trabajo. Al igualar esta expresión para  $e_{\text{rev}}$  con la del enunciado 2, se obtiene  $q_F/T_F + q_C/T_C = 0$  en cualquier sistema que experimente un ciclo de Carnot.
4. Se demostró que un ciclo reversible arbitrario se divide en un número infinito de tiras infinitesimales, y cada tira es un ciclo de Carnot. En consecuencia, en cada tira,  $dq_F/T_F + dq_C/T_C = 0$ . Al sumar las  $dq/T$  de cada tira se demostró que  $\oint dq_{\text{rev}}/T = 0$  en todo ciclo reversible que experimente cualquier sistema. Se concluye que la integral de  $dq_{\text{rev}}/T$  es independiente de la trayectoria. Por tanto,  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado, la cual se llamó la entropía  $S$ ;  $dS \equiv dq_{\text{rev}}/T$ .

No se desaliente por la larga derivación de  $dS = dq_{\text{rev}}/T$  a partir del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley. No se espera que memorice esta derivación. Lo que se espera es que sea capaz de aplicar la relación  $dS = dq_{\text{rev}}/T$  para calcular  $\Delta S$  en diversos procesos. Cómo hacerlo es el tema de la siguiente sección.

### 3.4 CÁLCULO DE LOS CAMBIOS DE ENTROPÍA

El cambio de entropía al ir del estado 1 al 2 está dado por la ecuación (3.21) como  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta. En un proceso reversible se aplica (3.21) de modo directo para calcular  $\Delta S$ . En un proceso irreversible, irrev, no es posible integrar  $dq_{\text{irrev}}/T$  para obtener  $\Delta S$  porque  $dS$  es igual a  $dq/T$  sólo en procesos reversibles. En un proceso irreversible,  $dS$  no es necesariamente igual a  $dq_{\text{irrev}}/T$ . Sin embargo,  $S$  es una función de estado, y por ello  $\Delta S$  depende sólo de los estados inicial y final. En consecuencia puede determinarse  $\Delta S$  en un proceso irreversible que va del estado 1 al 2 si se concibe un proceso reversible que va de 1 a 2. Entonces se calcula  $\Delta S$  para este cambio reversible de 1 a 2, y esto es lo mismo que  $\Delta S$  para el cambio irreversible de 1 a 2 (figura 3.6).

En resumen, para calcular  $\Delta S$  en cualquier proceso: *a*) se identifican los estados inicial y final 1 y 2, *b*) se idea una trayectoria *reversible* conveniente de 1 a 2 y *c*) se calcula  $\Delta S$  de  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ .

Calculemos  $\Delta S$  para algunos procesos. Observe que, como antes, *todas las funciones de estado se refieren al sistema*, y  $\Delta S$  significa  $\Delta S_{\text{sist}}$ . La ecuación (3.21) da  $\Delta S_{\text{sist}}$  y no incluye cambio alguno de entropía que pueda ocurrir en los alrededores.

1. **Proceso cíclico.** Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S = 0$  para todo proceso cíclico.
2. **Proceso adiabático reversible.** Aquí,  $dq_{\text{rev}} = 0$ ; por tanto,

$$\Delta S = 0 \quad \text{proc. ad. rev.} \quad (3.23)$$

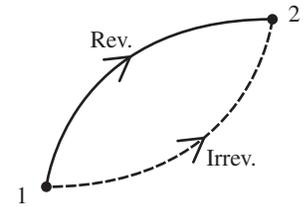
Dos de los cuatro pasos de un ciclo de Carnot son procesos adiabáticos reversibles.

3. **Cambio de fase reversible con  $T$  y  $P$  constantes.** Con  $T$  constante, (3.21) da

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.24)$$

donde, como  $T$  es constante, se sacó  $1/T$  de la integral.  $q_{\text{rev}}$  es el calor latente de la transición. Como  $P$  es constante,  $q_{\text{rev}} = q_p = \Delta H$  [ecuación (2.46)]. Por tanto,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{cambio de fase rev. con } T \text{ y } P \text{ const.} \quad (3.25)$$



**Figura 3.6**

Trayectorias reversible e irreversible del estado 1 al 2. Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  es la misma en cada trayectoria.

Como  $\Delta H = q_p$  es positivo para la fusión de sólidos y la vaporización reversible de líquidos,  $\Delta S$  es positiva en estos procesos.

### EJEMPLO 3.1 $\Delta S$ para un cambio de fase

Determine  $\Delta S$  para la fusión de 5.0 g de hielo (calor de fusión = 79.7 cal/g) a 0°C y 1 atm. Encuentre  $\Delta S$  para el proceso inverso.

La fusión es reversible y la ecuación (3.25) produce

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{(79.7 \text{ cal/g})(5.0 \text{ g})}{273 \text{ K}} = 1.46 \text{ cal/K} = 6.1 \text{ J/K} \quad (3.26)$$

Para el congelamiento de 5.0 g de agua líquida a 0°C y 1 atm,  $q_{\text{rev}}$  resulta negativo, y  $\Delta S = -6.1 \text{ J/K}$ .

#### Ejercicio

El calor de vaporización de agua a 100°C es 40.66 kJ/mol. Encuentre  $\Delta S$  cuando 5.00 g de vapor de agua se condensan en líquido a 100°C y 1 atm. (*Respuesta:*  $-30.2 \text{ J/K}$ .)

4. **Proceso isotérmico irreversible.** En este caso  $T$  es constante, y  $\Delta S = \int_1^2 T^{-1} dq_{\text{rev}} = T^{-1} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T$ . Así,

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad \text{proc. isotérmico rev.} \quad (3.27)$$

Algunos ejemplos incluyen un cambio de fase reversible (caso 3 en esta lista) y dos de los cuatro pasos de un ciclo de Carnot.

5. **Calentamiento con presión constante sin cambio de fase.** Primero suponga que el calentamiento se realiza *reversiblemente*. Con presión constante (en tanto no haya cambio de fase),  $dq_{\text{rev}} = dq_p = C_p dT$  [ecuación (2.51)]. La relación  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$  [ecuación (3.21)] se vuelve

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad P \text{ const., sin cambio de fase} \quad (3.28)$$

Si  $C_p$  es en esencia constante sobre el intervalo de temperatura, entonces  $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$ .

### EJEMPLO 3.2 $\Delta S$ para calentamiento con $P$ constante

La capacidad calorífica específica  $c_p$  del agua es casi constante a 1.00 cal/(g°C) en el intervalo de temperatura de 25 a 75°C a 1 atm (figura 2.15). *a)* Determine  $\Delta S$  cuando 100 g de agua se calientan reversiblemente de 25 a 50°C a 1 atm. *b)* Sin efectuar el cálculo, indique si  $\Delta S$  para el calentamiento de 100 g de agua de 50 a 75°C a 1 atm será mayor, igual o menor que  $\Delta S$  para el calentamiento de 25 a 50°C.

- a)* La capacidad calorífica del sistema es  $C_p = mc_p = (100 \text{ g})[1.00 \text{ cal/(g°C)}] = 100 \text{ cal/K}$ . (Un cambio de temperatura de un grado Celsius es igual a un cambio de un kelvin.) Para el proceso de calentamiento, (3.28) con  $C_p$  constante produce

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (100 \text{ cal/K}) \ln \frac{323 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 8.06 \text{ cal/K} = 33.7 \text{ J/K} \end{aligned}$$

- b)* Como  $C_p$  es constante, el calor reversible requerido para cada uno de los procesos con  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$  es el mismo. Para el cambio de 50 a 75°C, cada elemento infinitesimal

de calor  $dq_{\text{rev}}$  fluye a una temperatura más alta que para el cambio de 25 a 50°C. Debido al factor  $1/T$  en  $dS = dq_{\text{rev}}/T$ , cada  $dq_{\text{rev}}$  produce un incremento menor en entropía para el proceso de mayor temperatura, y  $\Delta S$  es menor para el calentamiento de 50 a 75°C. Cuanto más alta la temperatura, menor el cambio de entropía producido por una cantidad dada de calor reversible.

### Ejercicio

Encuentre  $\Delta S$  cuando 100 g de agua se calientan reversiblemente de 50 a 75°C a 1 atm. (Respuesta: 31.2 J/K.)

Suponga ahora que se calienta agua *irreversiblemente* de 25 a 50°C a 1 atm (digamos, con la flama de un mechero bunsen). Los estados inicial y final son los mismos que para el calentamiento reversible. En consecuencia, la integral del lado derecho de (3.28) da  $\Delta S$  para el calentamiento irreversible. Advierta que  $\Delta S$  en (3.28) depende sólo de  $T_1$ ,  $T_2$  y el valor de  $P$  (pues  $C_p$  dependerá en alguna medida de  $P$ ); es decir,  $\Delta S$  depende sólo de los estados inicial y final. Así,  $\Delta S$  para el calentamiento de 100 g de agua de 25 a 50°C a 1 atm es 33.7 J/K, ya sea que el calentamiento se haga reversible o irreversiblemente. En el calentamiento irreversible con un mechero bunsen, las partes del sistema más cercanas al mechero estarán a temperaturas más altas de las porciones alejadas del mismo, y no se puede asignar un valor individual de  $T$  al sistema durante el calentamiento. A pesar de esto, es posible imaginar que se hace el calentamiento reversiblemente y aplicar (3.28) para encontrar  $\Delta S$ , en tanto los estados inicial y final sean estados de equilibrio. Del mismo modo, si se realiza el cambio de estado agitando a presión constante como lo hizo Joule en lugar de calentar, todavía se puede usar (3.28).

Para calentar un sistema reversiblemente, se le rodea con un gran baño a temperatura constante que esté a la misma temperatura que el sistema, y se calienta el baño con infinita lentitud. Como la temperatura del sistema y la temperatura de sus alrededores difieren sólo infinitesimalmente durante el proceso, éste es reversible.

6. **Cambio de estado reversible de un gas perfecto.** De la primera ley y la sección 2.8, para un proceso reversible en un gas perfecto se tiene

$$dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_V dT + P dV = C_V dT + nRT dV/V \quad (3.29)$$

$$dS = dq_{\text{rev}}/T = C_V dT/T + nR dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V(T) \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{gas perf.} \quad (3.30)$$

Si  $T_2 > T_1$ , la primera integral es positiva, por lo que aumentar la temperatura de un gas perfecto incrementa su entropía. Si  $V_2 > V_1$ , el segundo término es positivo, por lo que al incrementar el volumen de un gas perfecto aumenta su entropía. Si el cambio de temperatura no es grande puede ser una buena aproximación tomar  $C_V$  constante, en cuyo caso  $\Delta S \approx C_V \ln(T_2/T_1) + nR(V_2/V_1)$ . Un error común de los estudiantes al usar (3.30) es escribir  $\ln(V_2/V_1) = \ln(P_1/P_2)$ , olvidando que  $T$  está cambiando. La expresión correcta es  $\ln(V_2/V_1) = \ln(P_1 T_2 / P_2 T_1)$ .

7. **Cambio de estado irreversible de un gas perfecto.** Considere que  $n$  moles de un gas perfecto a  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  cambian irreversiblemente su estado a  $P_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ . De inmediato puede concebirse un proceso reversible para realizar este mismo cambio de estado. Por ejemplo, se puede *a*) poner el gas (encerrado en un cilindro cerrado con un émbolo sin fricción) en un gran baño a temperatura constante a la temperatura  $T_1$  y cambiar de forma infinitamente lenta la presión sobre el émbolo hasta que el gas alcance el volumen  $V_2$ ; *b*) quitar después el gas del contacto con el baño, mantener el volumen fijo en  $V_2$ , y calentar o enfriar reversiblemente el gas hasta que su temperatura llegue a  $T_2$ . Como  $S$  es una función de estado,

$\Delta S$  para este cambio reversible del estado 1 al estado 2 es el mismo que  $\Delta S$  para el cambio irreversible del estado 1 al 2, aunque  $q$  no sea necesariamente el mismo para los dos procesos. Por tanto, la ecuación (3.30) produce  $\Delta S$  para un cambio irreversible. Observe que el valor del lado derecho de (3.30) depende sólo de  $T_2$ ,  $V_2$  y  $T_1$ ,  $V_1$ , las funciones de estado de los estados final e inicial.

### EJEMPLO 3.3 $\Delta S$ para la expansión en el vacío

Considere que  $n$  moles de un gas perfecto experimentan una expansión libre adiabática en el vacío (el experimento de Joule). *a*) Exprese  $\Delta S$  en términos de las temperaturas y volúmenes iniciales y finales. *b*) Calcule  $\Delta S_m$  si  $V_2 = 2V_1$ .

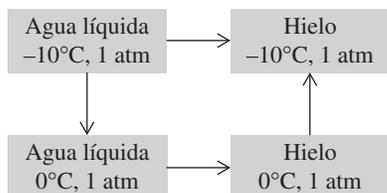
- a*) El estado inicial es  $T_1$ ,  $V_1$ , y el final,  $T_1$ ,  $V_2$ , donde  $V_2 > V_1$ .  $T$  es constante porque  $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$  es cero en un gas perfecto. Aunque el proceso es adiabático ( $q = 0$ ),  $\Delta S$  no es cero porque el proceso es irreversible. La ecuación (3.30) produce  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ , pues la integral de temperatura en (3.30) es cero cuando  $T_2 = T_1$ .
- b*) Si el recipiente original y el recipiente evacuado son de igual volumen, entonces  $V_2 = 2V_1$  y  $\Delta S = nR \ln 2$ . Se tiene

$$\Delta S/n = \Delta S_m = R \ln 2 = [8.314 \text{ J}/(\text{mol K})](0.693) = 5.76 \text{ J}/(\text{mol K})$$

#### Ejercicio

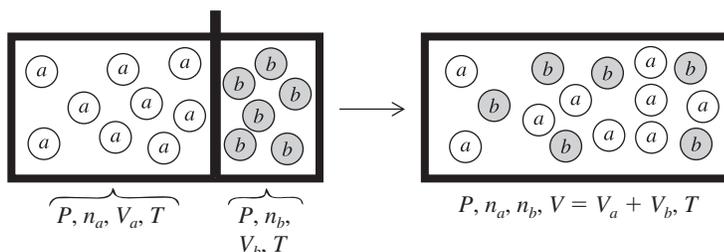
Determine  $\Delta S$  cuando 24 mg de  $N_2(g)$  a 89 torr y  $22^\circ\text{C}$  se expanden adiabáticamente en el vacío hasta una presión final de 34 torr. Suponga un comportamiento de gas perfecto. (Respuesta: 6.9 mJ/K.)

8. **Cambio de estado general de  $(P_1, T_1)$  a  $(P_2, T_2)$ .** En el párrafo 5 se consideró  $\Delta S$  para un cambio de temperatura con presión constante. Aquí también se necesita conocer cómo varía  $S$  con la presión. Esto se analizará en la sección 4.5.
9. **Cambio de fase irreversible.** Considere la transformación de 1 mol de agua líquida superenfriada (sección 7.4) a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm en un 1 mol de hielo a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm. Esta transformación es irreversible. Los estados intermedios consisten en mezclas de agua y hielo a  $-10^\circ\text{C}$ , y no son estados de equilibrio. Además, la extracción de una cantidad infinitesimal de calor del hielo a  $-10^\circ\text{C}$  no ocasionará que nada del hielo regrese a agua superenfriada a  $-10^\circ\text{C}$ . Para determinar  $\Delta S$  se usa la siguiente trayectoria reversible (figura 3.7). Primero se calienta de manera reversible el líquido superenfriado hasta  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm (párrafo 5). Después se congela reversiblemente a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm (párrafo 3). Por último, se enfría de manera reversible el hielo hasta  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm (párrafo 5).  $\Delta S$  para la transformación irreversible a  $-10^\circ\text{C}$  es igual a la suma de los cambios de entropía de estos tres pasos reversibles, pues tanto el proceso irreversible como el reversible conectan a los dos mismos estados. Los cálculos numéricos se dejan como problema (problema 3.14).
10. **Mezclas de gases perfectos inertes diferentes con  $P$  y  $T$  constantes.** Suponga que se mezclan  $n_a$  y  $n_b$  moles de gases perfectos inertes  $a$  y  $b$ , cada uno con las mismas  $P$  y  $T$  iniciales (figura 3.8). Por gases inertes se entiende que no ocurren reacciones químicas a la mezcla. Como los gases son perfectos, no hay interacciones moleculares antes ni después de quitar la división. Por tanto, la energía interna total no cambia en la mezcla y  $T$  permanece invariable ante ella.



**Figura 3.7**

Trayectorias irreversible y reversible de agua líquida a hielo a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm.



**Figura 3.8**

Mezcla de gases perfectos con  $T$  y  $P$  constantes.

La mezcla es irreversible. Para determinar  $\Delta S$  debe encontrarse una forma de efectuar este cambio de estado de manera reversible. Esto es posible en dos pasos. En el paso 1, se pone cada gas en un baño a temperatura constante y se expande de manera reversible e isotérmica cada gas por separado hasta un volumen igual al volumen final  $V$ . Advierta que el paso 1 no es adiabático; en cambio, el calor fluye hacia cada gas para equilibrar el trabajo efectuado por cada gas. Como  $S$  es extensiva,  $\Delta S$  para el paso 1 es la suma de  $\Delta S$  por cada gas, y la ecuación (3.30) da

$$\Delta S_1 = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R \ln(V/V_a) + n_b R \ln(V/V_b) \quad (3.31)$$

El paso 2 es una mezcla isotérmica reversible de los gases expandidos. Esto se efectúa de la manera siguiente. Suponemos que es posible obtener dos membranas *semipermeables*, una permeable sólo al gas  $a$  y una permeable sólo al gas  $b$ . Por ejemplo, el paladio calentado es permeable al hidrógeno, pero no al oxígeno ni al nitrógeno. Se establece el estado no mezclado de los dos gases como se ilustra en la figura 3.9a). Suponemos ausencia de fricción. Después movemos de manera lenta las dos membranas acopladas hacia la izquierda. La figura 3.9b) muestra un estado intermedio del sistema.

Como las membranas se mueven de manera lenta, existe equilibrio de membrana, lo que significa que las presiones parciales del gas  $a$  sobre cada lado de la membrana permeable a  $a$  son iguales, y también las del gas  $b$ . La presión del gas en la región I de la figura 3.9b) es  $P_a$  y en la región III,  $P_b$ . Debido al equilibrio de membrana en cada membrana semipermeable, la presión parcial del gas  $a$  en la región II es  $P_a$ , y la del gas  $b$  en la región II,  $P_b$ . La presión total en la región II es entonces  $P_a + P_b$ . La fuerza total hacia la derecha de las dos membranas acopladas móviles se debe a la presión del gas en las regiones I y III, y es igual a  $(P_a + P_b)A$ , donde  $A$  es el área de cada membrana. La fuerza total hacia la izquierda sobre estas membranas se debe a la presión del gas en la región II y es igual a  $(P_a + P_b)A$ . Estas dos fuerzas son iguales. Por tanto, cualquier estado intermedio es un estado de equilibrio, y sólo se necesita una fuerza infinitesimal para mover las membranas. Como se pasó a través de estados de equilibrio y se ejercieron sólo fuerzas infinitesimales, el paso 2 es reversible. El estado final [figura 3.9c)] es la mezcla deseada.

La energía interna de un gas perfecto depende sólo de  $T$ . Como  $T$  es constante para el paso 2,  $\Delta U$  es cero para este paso. Como sólo se ejerció una fuerza infinitesimal sobre las membranas,  $w = 0$  para el paso 2. Por tanto,  $q = \Delta U - w = 0$  para el paso 2. El paso 2 es tanto adiabático como reversible. Así, la ecuación (3.23) da  $\Delta S_2 = 0$  para la mezcla reversible de dos gases perfectos.

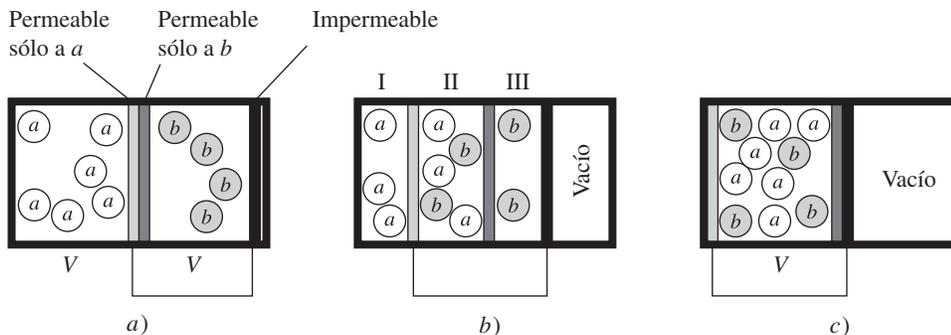
$\Delta S$  para la mezcla irreversible de la figura 3.8 es igual a  $\Delta S_1 + \Delta S_2$ , por lo que la ecuación (3.31) produce

$$\Delta S = n_a R \ln(V/V_a) + n_b R \ln(V/V_b) \quad (3.32)$$

La ley de gas ideal  $PV = nRT$  da  $V = (n_a + n_b)RT/P$  y  $V_a = n_a RT/P$ , por lo que  $V/V_a = (n_a + n_b)/n_a = 1/x_a$ . De igual manera,  $V/V_b = 1/x_b$ . Al sustituir en (3.32) y con  $\ln(1/x_a) = \ln 1 - \ln x_a = -\ln x_a$ , se obtiene

$$\Delta_{\text{mez}} S = -n_a R \ln x_a - n_b R \ln x_b \quad \text{gases perf., } T \text{ y } P \text{ const.} \quad (3.33)$$

donde  $\text{mez}$  representa mezcla, y  $x_a$  y  $x_b$  son las fracciones molares de los gases en la mezcla. Observe que  $\Delta_{\text{mez}} S$  es positiva en gases perfectos.



**Figura 3.9**

Mezcla isotérmica reversible de gases perfectos. El sistema está en un baño a temperatura constante (no mostrado). (Para que las figuras cupieran en la página, el tamaño de las cajas no corresponde al de la figura 3.8, pero deben hacerlo.)

El término “entropía de mezcla” para  $\Delta_{\text{mez}}S$  en (3.33) quizá sea engañoso, pues el cambio de entropía proviene por completo del cambio de volumen de cada gas (paso 1) y es cero para la mezcla reversible (paso 2). Como  $\Delta S$  es cero para el paso 2, la entropía de la mezcla en la figura 3.9c) es igual a la entropía del sistema en la figura 3.9a). En otras palabras, *la entropía de la mezcla de un gas perfecto es igual a la suma de las entropías que cada gas puro tendría si ocupara sólo el volumen de la mezcla a la temperatura de esta misma*. Advierta que la ecuación (3.33) se obtiene al sumar los resultados de aplicar (3.30) con  $T_2 = T_1$  a cada gas.

La ecuación (3.33) se aplica sólo cuando  $a$  y  $b$  son gases diferentes. Si son idénticos, entonces la “mezcla” con  $T$  y  $P$  constantes no corresponde a ningún cambio de estado y  $\Delta S = 0$ .

Los ejemplos anteriores muestran que los siguientes procesos aumentan la entropía de una sustancia: calentamiento, fusión de un sólido, vaporización de un líquido o un sólido y aumento del volumen de un gas (inclusive el caso de mezcla de gases).

### Resumen

Para calcular  $\Delta S \equiv S_2 - S_1$  se idea una trayectoria reversible del estado 1 al 2, y se utiliza  $\Delta S = \int_1^2 (1/T) dq_{\text{rev}}$ . Si  $T$  es constante, entonces  $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ . Si  $T$  no es constante, se usa una expresión para  $dq_{\text{rev}}$  para evaluar la integral; por ejemplo,  $dq_{\text{rev}} = C_p dT$  para un proceso con presión constante o  $dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_v dT + (nRT/V) dV$  para un gas perfecto.

Los estudiantes desesperados memorizarán las ecuaciones (3.23), (3.24), (3.25), (3.27), (3.28), (3.30), (3.32) y (3.33). Pero tal comportamiento desesperado conduce por lo común a confusión, error y fracaso, pues es difícil mantener en la memoria tantas ecuaciones, y es difícil recordar qué ecuación corresponde a cada situación. En vez de eso, aprenda sólo la ecuación  $\Delta S = \int_1^2 (1/T) dq_{\text{rev}}$  y empiece con esta ecuación con asterisco para determinar  $\Delta S$  en un proceso reversible. Para evaluar esta integral se hace algo con  $1/T$  o con  $dq_{\text{rev}}$ . En un proceso isotérmico reversible (inclusive cambio de fases reversibles), se saca  $1/T$  del integral. En un calentamiento con presión constante sin cambio de fase, se usa  $C_p = dqP/dT$  para escribir  $dq = C_p dT$  y después se integra ( $C_p/T$ ). En un proceso con un gas ideal se usa la primera ley para escribir  $dq = dU - dw = C_v dT + PdV$ , se sustituye esto en la ecuación para  $\Delta S$ , se usa  $PV = nRT$  para expresar  $P/T$  como función de  $V$ , y se integra. La ecuación (3.32) para la mezcla de gases perfectos con  $T$  y  $P$  constantes se encuentra al sumar los cambios de entropía para el cambio de volumen de cada gas perfecto.

## 3.5 ENTROPÍA, REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

En la sección 3.4 se calculó  $\Delta S$  para el sistema en diversos procesos. En esta sección se considerará el cambio de entropía total que ocurre en un proceso; es decir, se examinará la suma de los cambios de entropía en el sistema y los alrededores:  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}}$ . A esta suma se le denomina cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} \quad (3.34)*$$

donde el subíndice univ significa universo. En este caso, “universo” se refiere al sistema más las partes del mundo que interactúan con el sistema. En la sección 3.8 se verá si las conclusiones de esta sección en torno a  $\Delta S_{\text{univ}}$  se aplican al universo completo en un sentido cósmico. Se examinará por separado  $\Delta S_{\text{univ}}$  en procesos reversibles e irreversibles.

### Procesos reversibles

En un proceso reversible, todo flujo de calor entre el sistema y los alrededores debe ocurrir sin diferencia de temperatura finita; de otro modo, el flujo de calor sería irreversible. Sea  $dq_{\text{rev}}$  el flujo de calor hacia el sistema desde los alrededores durante una parte infinitesimal del proceso reversible. El flujo de calor correspondiente hacia los alrededores es  $-dq_{\text{rev}}$ . Se tiene

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} + dS_{\text{alr}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} + \frac{-dq_{\text{rev}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} - \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} = 0$$

La integración da

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0 \quad \text{proc. rev.} \quad (3.35)$$

Aunque  $S_{\text{sist}}$  y  $S_{\text{alr}}$  pueden cambiar en un proceso reversible,  $S_{\text{sist}} + S_{\text{alr}} = S_{\text{univ}}$  *no cambia en un proceso reversible*.

### Procesos irreversibles

Primero se considera el caso especial de un proceso irreversible *adiabático* en un sistema cerrado. Este caso especial llevará al resultado general deseado. Considere que el sistema va del estado 1 al 2 en un proceso adiabático irreversible. Las flechas desconectadas de 1 a 2 en la figura 3.10 indican la irreversibilidad y el hecho de que un proceso irreversible en general no puede graficarse sobre un diagrama  $P$ - $V$ , pues aquél suele implicar estados de no equilibrio.

Para evaluar  $S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{sist}}$  se conectan los estados 1 y 2 por medio de la siguiente trayectoria reversible. Desde el estado 2 se realiza trabajo adiabático y reversiblemente sobre el sistema para aumentar su temperatura a  $T_{fc}$ , la temperatura de una fuente de calor. Esto lleva al sistema al estado 3. De acuerdo con la ecuación (3.23),  $\Delta S$  es cero en un proceso adiabático reversible. En consecuencia,  $S_3 = S_2$ . (Como siempre, las funciones de estado se refieren al sistema a menos que se especifique otra cosa. Así,  $S_3$  y  $S_2$  son las entropías del sistema en los estados 3 y 2.) A continuación se añade o se extrae suficiente calor  $q_{3 \rightarrow 4}$  isotérmica y reversiblemente a temperatura  $T_{fc}$  para que la entropía del sistema sea igual a  $S_1$ . Esto lleva al sistema al estado 4 con  $S_4 = S_1$ . ( $q_{3 \rightarrow 4}$  es positivo si el calor fluye hacia el sistema desde la fuente durante el proceso  $3 \rightarrow 4$ , y negativo si el calor fluye fuera del sistema hacia la fuente durante  $3 \rightarrow 4$ .) Se tiene

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T_{fc}} \int_3^4 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{fc}}$$

Como los estados 4 y 1 tienen la misma entropía, yacen sobre una línea de  $S$  constante, una *isoentrópica*. ¿Qué es una isoentrópica? En una isoentrópica,  $dS = 0 = dq_{\text{rev}}/T$ , de manera que  $dq_{\text{rev}} = 0$ ; una isoentrópica es una adiabática reversible. Por tanto, para ir de 4 a 1 se efectúa un proceso adiabático reversible (el sistema efectúa trabajo sobre los alrededores). Como  $S$  es una función de estado, se tiene para el ciclo  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

$$\begin{aligned} 0 &= \oint dS_{\text{sist}} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4) \\ \oint dS_{\text{sist}} &= (S_2 - S_1) + 0 + q_{3 \rightarrow 4}/T_{fc} + 0 = 0 \\ S_2 - S_1 &= -q_{3 \rightarrow 4}/T_{fc} \end{aligned}$$

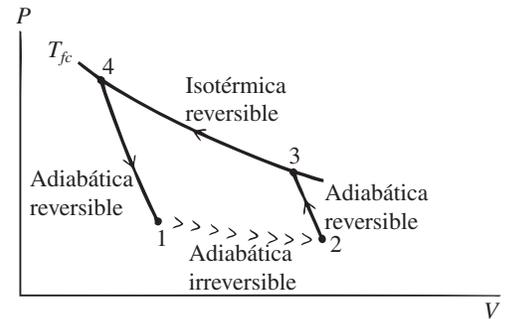
El signo de  $S_2 - S_1$  es así el mismo que el signo de  $-q_{3 \rightarrow 4}$ . Se tiene para el ciclo

$$\oint dU = 0 = \oint (dq + dw) = q_{3 \rightarrow 4} + w$$

El trabajo hecho sobre el sistema en el ciclo es entonces  $w = -q_{3 \rightarrow 4}$ . El trabajo hecho por el sistema sobre los alrededores es  $-w = q_{3 \rightarrow 4}$ . Suponga que  $q_{3 \rightarrow 4}$  es positivo. Entonces, el trabajo  $-w$  hecho sobre los alrededores sería positivo, y se tendría un ciclo ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ) cuyo único efecto es la extracción de calor  $q_{3 \rightarrow 4}$  de una fuente y su conversión completa en trabajo  $-w = q_{3 \rightarrow 4} > 0$ . Un ciclo de este tipo es imposible, pues viola la segunda ley. En consecuencia,  $q_{3 \rightarrow 4}$  no puede ser positivo:  $q_{3 \rightarrow 4} \leq 0$ . Por tanto,

$$S_2 - S_1 = -q_{3 \rightarrow 4}/T_{fc} \geq 0 \quad (3.36)$$

Ahora reforzamos este resultado al mostrar que  $S_2 - S_1 = 0$  se puede desechar. Para hacerlo, considere la naturaleza de los procesos reversible e irreversible. En un proceso reversible se puede hacer que las cosas ocurran de manera inversa mediante un cambio infinitesimal. Cuando



**Figura 3.10**

Trayectorias irreversible y reversible entre los estados 1 y 2.

el proceso se invierte, tanto el sistema *como* los alrededores vuelven a sus estados iniciales; es decir, el universo se restaura a su estado original. En un proceso irreversible, el universo no puede restaurarse a su estado original. Suponga ahora que  $S_2 - S_1 = 0$ . Entonces  $q_{3 \rightarrow 4}$ , el cual es igual a  $-T_{fc}(S_2 - S_1)$ , sería cero. Asimismo,  $w$ , el cual es igual a  $-q_{3 \rightarrow 4}$ , sería cero. (Los puntos 3 y 4 coincidirían.) Después del proceso irreversible  $1 \rightarrow 2$ , la trayectoria  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  restaura el sistema al estado 1. Además, como  $q = 0 = w$  para el ciclo  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ , este ciclo no tendría efecto neto sobre los alrededores, y al final del ciclo, los alrededores se restaurarían a su estado original. Así, se habría podido restaurar el universo (sistema + alrededores) a su estado original. Pero, por hipótesis, el proceso  $1 \rightarrow 2$  es irreversible, y por eso el universo no puede restaurarse a su estado original después de ocurrido este proceso. Por tanto,  $S_2 - S_1$  no puede ser cero. La ecuación (3.36) indica que  $S_2 - S_1$  debe ser positivo.

Se demostró que *la entropía de un sistema cerrado debe aumentar en un proceso adiabático irreversible*:

$$\Delta S_{\text{sist}} > 0 \quad \text{proc. ad. irrev., sist. cerrado} \quad (3.37)$$

Un caso especial de este resultado es importante. Un sistema aislado es necesariamente cerrado, y todo proceso en un sistema aislado debe ser adiabático (pues no fluye calor entre el sistema aislado y sus alrededores). Por tanto, se aplica (3.37), y *la entropía de un sistema aislado debe aumentar en todo proceso irreversible*:

$$\Delta S_{\text{sist}} > 0 \quad \text{proc. irrev., sist. aislado} \quad (3.38)$$

Considere ahora  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}}$  en un proceso irreversible. Como se desea examinar el efecto sobre  $S_{\text{univ}}$  sólo de la interacción entre el sistema y sus alrededores, debe considerarse que durante el proceso irreversible los alrededores interactúan sólo con el sistema y no con ninguna otra parte del mundo. En consecuencia, en la duración del proceso irreversible, es posible considerar el sistema más sus alrededores (sist + alr) como si formaran un sistema aislado. La ecuación (3.38) produce entonces  $\Delta S_{\text{sist+alr}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0$  en un proceso irreversible. Se comprobó que  $S_{\text{univ}}$  *aumenta en un proceso irreversible*:

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \quad \text{proc. irrev.} \quad (3.39)$$

donde  $\Delta S_{\text{univ}}$  es la suma de los cambios de entropía del sistema y los alrededores.

Se demostró antes que  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$  en un proceso reversible. Por tanto,

$$\Delta S_{\text{univ}} \geq 0 \quad (3.40)^*$$

según el proceso sea reversible o irreversible. La energía no se crea ni se destruye. La entropía se crea pero no se destruye.

La afirmación de que

**$dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado  $S$  que tiene la propiedad  $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$  en todo proceso**

puede tomarse como una tercera formulación de la segunda ley de la termodinámica, equivalente a los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius. (Véase el problema 3.23.)

Se demostró (como deducción del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley) que  $S_{\text{univ}}$  *aumenta en un proceso irreversible y permanece igual en un proceso reversible*. Un proceso reversible es una idealización que por lo general no puede lograrse con precisión en los procesos reales. Virtualmente todos los procesos reales son irreversibles debido a fenómenos como fricción, falta de equilibrio térmico preciso, cantidades pequeñas de turbulencia y mezclado irreversible; véase *Zemansky y Dittman*, capítulo 7, para un análisis completo. Como virtualmente todos los procesos reales son irreversibles, puede afirmarse como deducción de la segunda ley que  $S_{\text{univ}}$  aumenta continuamente con el tiempo. Véase la sección 3.8 para comentar acerca de este enunciado.

### Entropía y equilibrio

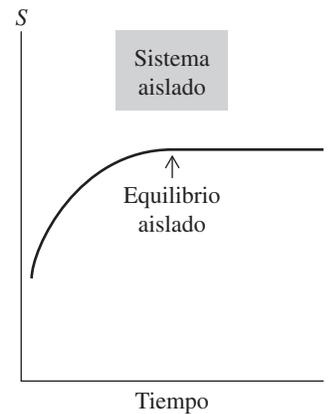
La ecuación (3.38) muestra que, en todo proceso irreversible que ocurre en un sistema aislado,  $\Delta S$  es positiva. Como todos los procesos reales son irreversibles, cuando ocurren procesos en un sistema aislado, su entropía aumenta. Los procesos irreversibles (mezcla, reacción química,

flujo de calor de cuerpos calientes a fríos, etc.) acompañados por un aumento de  $S$  continuarán ocurriendo en un sistema aislado hasta que  $S$  alcance su valor máximo posible sujeto a las restricciones impuestas sobre el sistema. Por ejemplo, el problema 3.19 muestra que el flujo de calor desde un cuerpo caliente hasta un cuerpo frío se acompaña de un aumento de entropía. En consecuencia, si dos partes de un sistema aislado tienen diferentes temperaturas, fluirá calor de la parte caliente a la parte fría hasta que las temperaturas de las partes se igualen, y esta igualación de temperaturas maximiza la entropía del sistema. Cuando se maximiza la entropía de un sistema aislado, las cosas dejan de suceder en una escala macroscópica, porque todo proceso adicional sólo puede disminuir  $S$ , lo cual violaría la segunda ley. Por definición, el sistema aislado alcanza el equilibrio cuando ya no ocurren procesos. Por tanto (figura 3.11):

**El equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando se maximiza la entropía del sistema.**

En el capítulo 4 se analiza el equilibrio termodinámico en sistemas no aislados.

La termodinámica nada dice acerca de la *tasa* con que se alcanza el equilibrio. Una mezcla aislada de  $H_2$  y  $O_2$  a temperatura ambiente permanecerá invariable en ausencia de un catalizador. Sin embargo, el sistema no está en un estado de verdadero equilibrio termodinámico. Cuando se introduce un catalizador, los gases reaccionan para producir  $H_2O$ , con un aumento de entropía. De igual modo, el diamante es termodinámicamente inestable respecto de la conversión a grafito en temperatura ambiente, pero la tasa de conversión es cero, así que no debe preocuparle la pérdida de su anillo de compromiso. (“Los diamantes son eternos.”) Incluso puede decirse que el hidrógeno puro es en cierto sentido termodinámicamente estable en temperatura ambiente, pues la fusión de los núcleos de hidrógeno en el núcleo de helio se acompaña de un aumento de  $S_{univ}$ . Desde luego, la tasa de fusión nuclear es cero a temperatura ambiente, y se puede ignorar por completo la posibilidad de este proceso.



**Figura 3.11**

La entropía de un sistema aislado se maximiza en el equilibrio.

### 3.6 LA ESCALA DE TEMPERATURAS TERMODINÁMICAS

En el desarrollo de la termodinámica se ha usado hasta ahora la escala de temperaturas de gas ideal, la cual se basa en las propiedades de un tipo particular de sustancia, un gas ideal. Las funciones de estado  $P$ ,  $V$ ,  $U$  y  $H$  no se definen en términos de algún tipo particular de sustancia, y es deseable que una propiedad fundamental como la temperatura se defina en forma más general que en términos de gases ideales. Lord Kelvin señaló que la segunda ley de la termodinámica sirve para definir una *escala de temperatura termodinámica* independiente de las propiedades de cualquier tipo de sustancia.

Se mostró en la sección 3.2 que, para un ciclo de Carnot entre las temperaturas  $\tau_F$  y  $\tau_C$ , la eficiencia  $e_{rev}$  es independiente de la naturaleza del sistema (el fluido de trabajo) y depende sólo de las temperaturas:  $e_{rev} = 1 + q_F/q_C = f(\tau_F, \tau_C)$ , donde  $\tau$  simboliza cualquier escala de temperatura. Se concluye que la razón de calores  $-q_F/q_C$  (que es igual a  $1 - e_{rev}$ ) es independiente de la naturaleza del sistema que experimenta el ciclo de Carnot. Se tiene

$$-q_F/q_C = 1 - f(\tau_F, \tau_C) \equiv g(\tau_F, \tau_C) \quad (3.41)$$

donde la función  $g$  (definida como  $1 - f$ ) depende de la elección de la escala de temperatura, pero es independiente de la naturaleza del sistema. Al considerar dos máquinas de Carnot que trabajan con una fuente en común, se puede demostrar que el principio de Carnot (3.6) (que es una consecuencia de la segunda ley) requiere que  $g$  tenga la forma

$$g(\tau_F, \tau_C) = \phi(\tau_F)/\phi(\tau_C) \quad (3.42)$$

donde  $\phi$  (phi) es alguna función. La prueba de (3.42) se describe en el problema 3.25. La ecuación (3.41) se convierte en

$$-q_F/q_C = \phi(\tau_F)/\phi(\tau_C) \quad (3.43)$$

Ahora se usa (3.43) para definir una escala de temperatura en términos del cociente del ciclo de Carnot  $-q_F/q_C$ . Para hacerlo, se elige una función específica para  $\phi$ . La elección más sencilla de  $\phi$  es “tomar la primera potencia”. Esta elección da la *escala de temperaturas termodinámicas*  $\Theta$  (teta mayúscula). Los cocientes de temperatura en la escala termodinámica se definen entonces mediante

$$\frac{\Theta_F}{\Theta_C} \equiv \frac{-q_F}{q_C} \quad (3.44)$$

La ecuación (3.44) fija sólo el cociente  $\Theta_F/\Theta_C$ . Se completa la definición de la escala  $\Theta$  al elegir la temperatura del punto triple del agua como  $\Theta_{tr} = 273.16^\circ$ .

Para medir la temperatura termodinámica  $\Theta$  de un cuerpo arbitrario, se usa como una fuente de calor en un ciclo de Carnot y un cuerpo compuesto de agua en su punto triple como la segunda fuente. Después se somete cualquier sistema a un ciclo de Carnot entre estas dos fuentes y se mide el calor  $q$  intercambiado con la fuente en  $\Theta$  y el calor  $q_{tr}$  intercambiado con la fuente a  $273.16^\circ$ . La temperatura termodinámica  $\Theta$  se calcula después de (3.44) como

$$\Theta = 273.16^\circ \frac{|q|}{|q_{tr}|} \quad (3.45)$$

Como el cociente de calor en (3.45) es independiente de la naturaleza del sistema sometido al ciclo de Carnot, la escala  $\Theta$  no depende de las propiedades de ningún tipo de sustancia.

¿Cómo se relaciona la escala  $\Theta$  termodinámica con la escala de gas ideal  $T$ ? Se demostró en la sección 3.2 que, sobre la escala de temperatura del gas ideal,  $T_F/T_C = -q_F/q_C$  en todo sistema que experimente un ciclo de Carnot; véase la ecuación (3.16). Además, se eligió la temperatura de gas ideal en el punto triple del agua como  $273.16$  K. Por tanto, en un ciclo de Carnot entre una temperatura  $T$  arbitraria y la temperatura del punto triple, se tiene

$$T = 273.16 \text{ K} \frac{|q|}{|q_{tr}|} \quad (3.46)$$

donde  $q$  es el calor intercambiado con la fuente a  $T$ . La comparación de (3.45) y (3.46) muestra que *la escala de temperatura de gas ideal y la escala de temperatura termodinámica son numéricamente idénticas*. De aquí en adelante se usará el mismo símbolo  $T$  para ambas escalas. La escala termodinámica es la escala fundamental de la ciencia pero, por conveniencia práctica, son más comunes las mediciones extrapoladas en gases, en comparación con las mediciones en el ciclo de Carnot, para medir temperaturas de manera precisa.

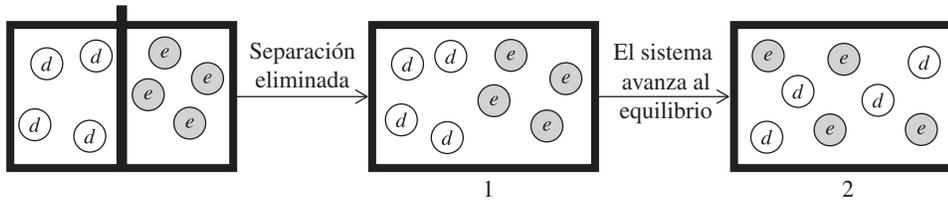
### 3.7 ¿QUÉ ES LA ENTROPÍA?

Cada una de las primeras tres leyes de la termodinámica llevan a la existencia de una función de estado. La ley cero lleva a la temperatura. La primera ley lleva a la energía interna. La segunda ley lleva a la entropía. No es asunto de la termodinámica, que es una ciencia macroscópica, explicar la naturaleza microscópica de estas funciones de estado. La termodinámica sólo necesita indicar cómo medir  $T$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$ . No obstante, conviene tener una imagen molecular de las funciones de estado termodinámicas macroscópicas.

La temperatura se interpreta fácilmente como algún tipo de medida de la energía molecular promedio. La energía interna se interpreta como la energía molecular total. Aunque hemos visto cómo calcular  $\Delta S$  para diversos procesos, el lector quizá se sienta frustrado por no tener ninguna imagen clara de la naturaleza física de la entropía. Pese a que la entropía no es un concepto tan fácil de entender como la temperatura o la energía interna, es posible comprender un poco su naturaleza física.

#### Interpretación molecular de la entropía

Se vio en la sección 3.5 que la entropía  $S$  de un sistema aislado se maximiza en el equilibrio. En consecuencia, surge la pregunta: ¿qué otra cosa se maximiza en el equilibrio? En otras palabras, ¿qué es lo que de verdad determina la posición de equilibrio de un sistema termodinámico aislado? Para responder, considere un ejemplo simple, la mezcla a temperatura y presión constantes de volúmenes iguales de dos gases perfectos inertes diferentes  $d$  y  $e$  en un sistema aislado (figura 3.12). El movimiento de las moléculas de gases es por completo aleatorio, y éstas no interactúan entre sí. ¿Qué es lo que hace entonces a 2 en la figura 3.12 el estado de equilibrio y a 1 un estado de no equilibrio? ¿Por qué es irreversible el paso del estado 1 no mezclado al estado 2 mezclado? (De 2, un sistema aislado nunca regresará a 1.)

**Figura 3.12**

Mezcla irreversible de gases perfectos con  $T$  y  $P$  constantes.

Sin duda, la respuesta es *probabilidad*. Si las moléculas se mueven al azar, cualquier molécula  $d$  tiene 50% de posibilidades de estar en el lado izquierdo del recipiente. La probabilidad de que todas las moléculas  $d$  estén en la mitad izquierda y todas las moléculas  $e$  en la mitad derecha (estado 1) es extremadamente pequeña. La distribución más probable es que las moléculas  $d$  y  $e$  se distribuyan por igual en las dos mitades del recipiente (estado 2). Una analogía con la distribución espacial de 1 mol de moléculas  $d$  sería lanzar una moneda  $6 \times 10^{23}$  veces. La oportunidad de tener  $6 \times 10^{23}$  caras es extremadamente pequeña. El resultado más probable es  $3 \times 10^{23}$  caras y  $3 \times 10^{23}$  cruces, y sólo los resultados con una razón casi igual de caras a cruces tiene probabilidades significativas. La máxima probabilidad es un pico extremadamente pronunciado con 50% de caras. (Por ejemplo, la figura 3.13 muestra las probabilidades de obtener diversos números de caras en 10 lanzamientos de una moneda y en 100 lanzamientos. Conforme aumenta el número de lanzamientos, disminuye la probabilidad de las desviaciones significativas de 50% de caras.) De igual manera, toda distribución espacial de las moléculas  $d$  que difiere significativamente de 50%  $d$  en cada recipiente tiene una probabilidad en extremo pequeña debido al gran número de moléculas  $d$ ; igual sucede con las moléculas  $e$ .

Parece claro que *el estado termodinámico de equilibrio de un sistema aislado es el estado más probable*. El aumento en  $S$  cuando un sistema aislado avanza hacia el equilibrio se relaciona directamente con el del sistema al ir de un estado de baja probabilidad a uno de alta probabilidad. Por tanto, se postula que la entropía  $S$  de un sistema es una función de la probabilidad  $p$  del estado termodinámico del sistema:

$$S = f(p) \quad (3.47)$$

Lo sorprendente es que el hecho de que la entropía es una función de estado extensiva basta para encontrar la función  $f$  en el postulado (3.47). Para hacerlo, considere un sistema compuesto de dos partes independientes no interactuantes, 1 y 2, separadas por una pared rígida, impermeable y adiabática que impide el flujo de calor, trabajo y materia entre ellas. La entropía es una propiedad extensiva, de modo que la entropía del sistema compuesto 1 + 2 es  $S_{1+2} = S_1 + S_2$ , donde  $S_1$  y  $S_2$  son las entropías de las partes 1 y 2. La sustitución de (3.47) en esta ecuación produce

$$h(p_{1+2}) = f(p_1) + g(p_2) \quad (3.48)$$

donde  $f$ ,  $g$  y  $h$  son tres funciones. Como los sistemas 1, 2 y 1 + 2 no son idénticos, las funciones  $f$ ,  $g$  y  $h$  no son necesariamente idénticas. ¿Cuál es la relación entre la probabilidad  $p_{1+2}$  del estado termodinámico compuesto del sistema y las probabilidades  $p_1$  y  $p_2$  de los estados de las partes 1 y 2? La probabilidad de que ocurran dos eventos independientes se muestra en la teoría de probabilidad como el producto de las probabilidades de cada evento. Por ejemplo, la probabilidad de tener dos caras cuando se lanzan dos monedas es  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ . Como las partes 1 y 2 se comportan de manera independiente una de otra, se tiene  $p_{1+2} = p_1 p_2$ . La ecuación (3.48) se convierte en

$$h(p_1 p_2) = f(p_1) + g(p_2) \quad (3.49)$$

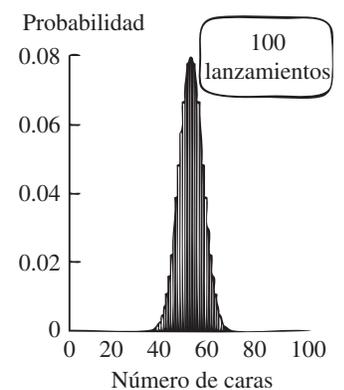
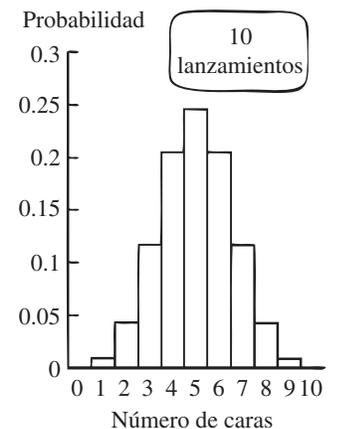
La tarea ahora es encontrar las funciones que satisfacen

$$h(xy) = f(x) + g(y) \quad (3.50)$$

Antes de continuar, procure idear una solución para  $h$ .

No es difícil demostrar que la única manera de satisfacer (3.50) es con funciones logarítmicas. El problema 14.54 demuestra que las funciones en (3.50) deben ser

$$f(x) = k \ln x + a, \quad g(y) = k \ln y + b, \quad h(xy) = k \ln(xy) + c \quad (3.51)$$

**Figura 3.13**

Probabilidades de diversos números de caras cuando una moneda se lanza 10 y 100 veces.

donde  $k$  es una constante, y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes tales que  $c = a + b$ . La constante  $k$  debe ser la misma en todos los sistemas [de otra forma, (3.50) no se cumpliría], pero la constante aditiva ( $a$ ,  $b$  o  $c$ ) difiere en sistemas distintos.

Como se postuló  $S = f(p)$  en la ecuación (3.47), se tiene de (3.51) que

$$S = k \ln p + a \quad (3.52)$$

donde  $k$  y  $a$  son constantes, y  $p$  es la probabilidad del estado termodinámico del sistema. Como la segunda ley permite calcular sólo *cambios* de entropía, no se puede determinar  $a$  con la termodinámica. Sin embargo, es posible evaluar  $k$  del modo siguiente.

Considere de nuevo la mezcla espontánea de iguales volúmenes de dos gases perfectos diferentes (figura 3.12). El estado 1 es el estado no mezclado del dibujo de enmedio de la figura 3.12, y el estado 2 es el estado mezclado. La ecuación (3.52) da para el proceso  $1 \rightarrow 2$ :

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= k \ln p_2 + a - k \ln p_1 - a \\ S_2 - S_1 &= k \ln (p_2/p_1) \end{aligned} \quad (3.53)$$

(No confunda las probabilidades  $p_1$  y  $p_2$  con las presiones.) Se desea  $p_2/p_1$ . La probabilidad de que cualquier molécula  $d$  particular esté en la mitad izquierda del recipiente es  $1/2$ . Como las moléculas de gas perfecto se mueven independientemente unas de otras, la probabilidad de que cada molécula  $d$  esté en la mitad izquierda del recipiente es el producto de las probabilidades independientes de cada molécula  $d$ , a saber,  $(\frac{1}{2})^{N_d}$ , donde  $N_d$  es el número de moléculas  $d$ . De igual manera, la probabilidad de que todas las moléculas  $e$  estén en la mitad derecha del recipiente es  $(\frac{1}{2})^{N_e}$ . Como las moléculas  $d$  y  $e$  se mueven de manera independiente, la probabilidad simultánea de que todas las moléculas  $d$  estén en la mitad izquierda de la caja y todas las  $e$  en la mitad derecha es el producto de las dos probabilidades independientes, a saber,

$$p_1 = (\frac{1}{2})^{N_d} (\frac{1}{2})^{N_e} = (\frac{1}{2})^{N_d+N_e} = (\frac{1}{2})^{2N_d} \quad (3.54)$$

porque  $N_d = N_e$ . (Se toman volúmenes iguales de  $d$  y  $e$  con las mismas  $T$  y  $P$ .)

El estado 2 es el estado termodinámico en el cual, dentro de los límites de la observación macroscópica, los gases  $d$  y  $e$  se distribuyen uniformemente por todo el recipiente. Como se advirtió, la probabilidad de cualquier desviación de una distribución uniforme lo bastante grande para detectarse de manera directa es casi nula por el gran número de moléculas que componen el sistema. Por tanto, la probabilidad del estado final 2 es sólo “infinitesimalmente” menor que uno y puede tomarse como uno:  $p_2 = 1$ . Por tanto, para la mezcla, (3.53) y (3.54) producen

$$S_2 - S_1 = k \ln (1/p_1) = k \ln 2^{2N_d} = 2N_d k \ln 2 \quad (3.55)$$

Sin embargo, en la sección 3.4 se usó termodinámica para calcular  $\Delta S$  correspondiente a una mezcla irreversible a  $T$  y  $P$  constantes de dos gases perfectos; la ecuación (3.33) con fracciones molares consideradas iguales a la mitad produce

$$S_2 - S_1 = 2n_d R \ln 2 \quad (3.56)$$

Al igualar la  $\Delta S$  termodinámica de (3.56) con la  $\Delta S$  de la mecánica estadística de (3.55) se obtiene  $n_d R = N_d k$  y  $k = R n_d / N_d = R / N_A$ , donde  $N_A = N_d / n_d$  [ecuación (1.5)] es la constante de Avogadro. Así,

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.57)$$

Evaluamos  $k$  en la fórmula de la mecánica estadística  $S = k \ln p + a$ . La constante física fundamental  $k$ , llamada **constante de Boltzmann**, desempeña un papel preponderante en la mecánica estadística. La conexión entre entropía y probabilidad se reconoció por primera vez en la década de 1870 por el físico Ludwig Boltzmann. La aplicación de  $S = k \ln p + a$  a situaciones más complicadas que la mezcla de gases perfectos requiere conocimiento de las mecánicas cuántica y estadística. La principal conclusión es que la *entropía es una medida de la probabilidad de un estado*. Aparte de una constante aditiva, la entropía es proporcional al logaritmo de la probabilidad del estado termodinámico.

La ecuación (3.52) se lee  $S = (R/N_A) \ln p + a$ . Esta relación es válida para cualquier sistema, no sólo un gas ideal. La ocurrencia de  $R$  en esta ecuación general muestra que la constante  $R$  es más universal y fundamental de lo que podría sospecharse a partir de su ocurrencia inicial en la ley de gas ideal. (Lo mismo sucede con la temperatura absoluta de gas ideal  $T$ .)

Los estados desordenados por lo general tienen probabilidades más altas que los estados ordenados. Por ejemplo, en la mezcla de dos gases, el estado mezclado desordenado es mucho más probable que el estado no mezclado ordenado. En consecuencia, a menudo se dice que la entropía es una medida del *desorden* molecular de un estado. Incrementar la entropía significa aumentar el desorden molecular. Sin embargo, orden y desorden son conceptos subjetivos, en tanto la probabilidad es un concepto cuantitativo preciso. Por tanto, es preferible relacionar  $S$  con la probabilidad que con el desorden.

Para la mezcla de dos gases diferentes, la conexión entre probabilidad y entropía es clara. Se van a examinar algunos otros procesos. Si dos partes de un sistema tienen diferentes temperaturas, el calor fluye de manera espontánea e irreversible entre las partes, acompañado por un aumento de entropía. ¿Cómo participa aquí la probabilidad? El flujo de calor ocurre por medio de colisiones entre moléculas de la parte caliente con moléculas de la parte fría. En tales colisiones es más probable que las moléculas de alta energía de la parte caliente pierdan un poco de su energía en favor de las moléculas de baja energía de la parte fría, que lo contrario. Así, la energía interna se transfiere del cuerpo caliente al frío hasta alcanzar el equilibrio térmico, en cuyo punto es igualmente probable que las colisiones moleculares transfieran energía de una parte a la otra, que lo opuesto. Por tanto, es más probable que las energías internas moleculares de traslación, vibración y rotación se distribuyan entre las partes del sistema a que haya un exceso de dicha energía en una parte.

Considere ahora una mezcla de reacción aislada de los gases  $H_2$ ,  $Br_2$  y  $HBr$ . Durante las colisiones moleculares ocurren transferencias de energía que rompen enlaces y permiten la formación de nuevas especies químicas. Habrá una probabilidad para cada uno de los resultados posibles de cada tipo posible de colisión, y estas probabilidades, junto con los números de moléculas de cada especie presente, determinan si hay una reacción neta que produzca más  $HBr$  o más  $H_2$  y  $Br_2$ . Cuando se alcanza el equilibrio, el sistema logra la distribución más probable de las especies presentes con los niveles de energía disponibles de  $H_2$ ,  $Br_2$  y  $HBr$ .

Estos dos ejemplos indican que la entropía se relaciona con la distribución o dispersión de energía entre los niveles de energía molecular disponibles. Se conserva la energía total de un sistema aislado, y es la *distribución* de energía (relacionada con la entropía) lo que determina la dirección en que ocurre un proceso espontáneo. La posición de equilibrio corresponde a la distribución de energía más probable.

Incrementar la energía del sistema (por ejemplo, calentarlo) aumenta su entropía porque esto permite que los niveles de energía superiores se ocupen significativamente, lo que incrementa el número de niveles ocupados. Resulta que aumentar el volumen de un sistema de energía constante también permite que más niveles de energía se ocupen, pues eso reduce las energías de muchos niveles de energía. (En el análisis anterior, el término “niveles de energía” debería sustituirse por “estados cuánticos”, pero por ahora no nos preocuparemos al respecto.)

El sitio web [www.entropysite.com](http://www.entropysite.com) contiene varios artículos que critican la interpretación del aumento de entropía como aumento del desorden y promueve la interpretación como aumento de dispersión de energía.

## Fluctuaciones

¿Qué luz arroja este análisis sobre la segunda ley de la termodinámica, la cual puede formularse como  $\Delta S \geq 0$  en un sistema aislado (donde  $dS = dq_{rev}/T$ )? La razón de que  $S$  aumente es que un sistema aislado tiende a ir a un estado de mayor probabilidad. Sin embargo, no es absolutamente imposible que un sistema aislado macroscópico vaya de manera espontánea a un estado de probabilidad menor, aunque sería muy improbable. En consecuencia, la segunda ley es sólo una ley de probabilidad. Hay una posibilidad extremadamente pequeña, pero no cero, de que ésta podría ser violada. Por ejemplo, hay una posibilidad de observar la espontánea separación de la mezcla de dos gases mezclados, pero, por el número gigantesco de moléculas presentes, la probabilidad de que ocurra es fantásticamente pequeña. Hay una probabilidad en extremo diminuta de que los movimientos aleatorios de moléculas de oxígeno en el aire a su alrededor las lleven a

todas a una esquina de la habitación y esto cause que usted muera por la falta de oxígeno, pero esta posibilidad no le hace perder el sueño. La mezcla de gases es irreversible porque el estado mezclado es mucho más probable que cualquier estado de no mezcla significativa.

Para apreciar la probabilidad tan diminuta de desviaciones macroscópicas importantes de la segunda ley, considere el estado mezclado de la figura 3.12. Considere que hay  $N_d = 0.6 \times 10^{24}$  moléculas del gas perfecto  $d$  distribuidas entre dos volúmenes iguales. La distribución más probable es una con  $0.3 \times 10^{24}$  moléculas de  $d$  en cada mitad del recipiente, y lo mismo para las moléculas  $e$ . (Por sencillez, se considerará sólo la distribución de las moléculas  $d$ , pero lo mismo es válido para las  $e$ .) La probabilidad de que cada molécula  $d$  esté en la mitad izquierda del recipiente es  $1/2$ .

La teoría de la probabilidad (*Sokolnikoff y Redheffer*, p. 645) muestra que la desviación estándar del número de moléculas  $d$  en el volumen izquierdo es igual a  $\frac{1}{2}N_d^{1/2} = 0.4 \times 10^{12}$ . La *desviación estándar* es una medida de la desviación habitual que se observa del valor más probable,  $0.3 \times 10^{24}$  en este caso. La teoría de la probabilidad señala que, con muchas observaciones, 68% de ellas estará dentro de una desviación estándar del valor más probable. (Esta afirmación se aplica siempre que la distribución de probabilidad sea una distribución normal, o gaussiana.)

En nuestro ejemplo, es posible esperar que 68% del tiempo el número de moléculas  $d$  en el volumen izquierdo estarán en el intervalo  $0.3 \times 10^{24} \pm 0.4 \times 10^{12}$ . Aunque la desviación estándar  $0.4 \times 10^{12}$  moléculas es un número muy grande de moléculas, es insignificante en comparación con el número total de moléculas  $d$  en el volumen izquierdo,  $0.3 \times 10^{24}$ . Una desviación de  $0.4 \times 10^{12}$  a partir de  $0.3 \times 10^{24}$  significaría una fluctuación en la densidad del gas de una parte de cada  $10^{12}$ , la cual es demasiado pequeña para detectarse de manera directa en forma experimental. Una fluctuación de densidad directamente detectable sería una parte por cada  $10^6$ , o  $0.3 \times 10^{18}$  moléculas a partir de  $0.3 \times 10^{24}$ . Ésta es una fluctuación de alrededor de  $10^6$  desviaciones estándar. Resulta que la probabilidad de una fluctuación de este tamaño o de tamaño mayor es (problema 3.26) aproximadamente de  $1/10^{200,000,000,000}$ . La edad del universo es más o menos de  $10^{10}$  años. Si midiéramos la densidad de una muestra de gas una vez cada segundo, nos tardaríamos (problema 3.27) cerca de

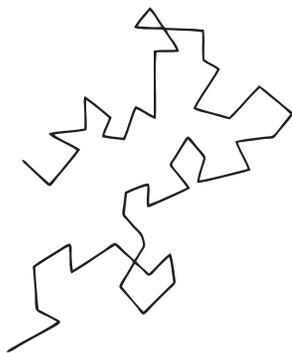
$$\frac{0.7 \times 10^{200,000,000,000}}{3 \times 10^7} \approx 10^{200,000,000,000} \quad (3.58)$$

años de mediciones para que la probabilidad de encontrar una fluctuación de densidad detectable de una parte de cada  $10^6$  alcanzara 50%. En la práctica, una fluctuación de este tipo en un sistema macroscópico es “imposible”.

La teoría de la probabilidad indica que se pueden esperar fluctuaciones en torno a la densidad de equilibrio del orden de  $\sqrt{N}$ , donde  $N$  es el número de moléculas por volumen unitario. Estas fluctuaciones corresponden a fluctuaciones frecuentes de la entropía en torno a su valor de equilibrio; por lo general, son inobservables en sistemas de tamaño macroscópico, pero son detectables en situaciones especiales (véase más adelante). Si un sistema tuviera 100 moléculas, se esperarían fluctuaciones de alrededor de 10 moléculas, lo cual es una fluctuación fácilmente detectable de 10%. Un sistema de  $10^6$  moléculas mostraría fluctuaciones de 0.1%, lo cual aún sería significativo. Para  $10^{12}$  moléculas ( $\approx 10^{-12}$  mol), las fluctuaciones son de una parte por millón, lo cual quizá sería la frontera de la detectabilidad. La validez de la segunda ley se limita a sistemas donde  $N$  es lo bastante grande para que las fluctuaciones sean esencialmente indetectables.

En ciertas situaciones, las fluctuaciones en torno al equilibrio son observables experimentalmente. Por ejemplo, diminutas partículas de polvo (pero aún macroscópicas) o partículas coloidales suspendidas en un fluido y observadas a través de un microscopio muestran un movimiento aleatorio incesante (figura 3.14), llamado **movimiento browniano** (en honor a su descubridor, el botánico Robert Brown). Estos movimientos se deben a colisiones con las moléculas del fluido. Si la presión del fluido en todas las regiones de la partícula coloidal fuera siempre el mismo, la partícula permanecería en reposo. (De manera más exacta, se acumularían en el fondo del recipiente debido a la gravedad.) Sin embargo, las fluctuaciones diminutas en las presiones del fluido sobre la partícula coloidal causan el movimiento aleatorio. Tal movimiento puede considerarse una violación a pequeña escala de la segunda ley.

De igual manera, las fluctuaciones aleatorias en las densidades electrónicas en un resistor eléctrico producen diminutas corrientes internas, las cuales, al amplificarse, producen el



**Figura 3.14**

Partícula sometida a movimiento browniano.

“ruido” siempre presente en un circuito electrónico. Este ruido limita el tamaño de una señal electrónica detectable, pues la amplificación de la señal también amplifica el ruido.

En 1993, varios investigadores derivaron el *teorema de la fluctuación*, el cual indica la probabilidad de que la segunda ley se viole en un sistema muy pequeño. El teorema de la fluctuación se verificó en un experimento que observó los movimientos de partículas de látex coloidal de 6 300 nm de diámetro suspendidas en agua y sometidas a diminutas fuerzas debido a un láser [G. M. Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 050601 (2002)].

Las fluctuaciones térmicas imponen limitaciones en las operaciones de las máquinas y los motores a nanoescala que han sido propuestos. Las máquinas moleculares en celdas biológicas operan en el nivel de nanoescalas, por lo que están sujetos a grandes fluctuaciones térmicas. Por tanto, “muchos procesos celulares básicos, como la síntesis de proteínas, la generación de energía y la catálisis, son inherentemente ruidosos. Que la célula de alguna manera se las arregle para coordinar estos procesos ruidosos es uno de los hechos notables y aun apenas entendidos de los complejos sistemas biológicos. Cómo es que la célula es capaz de coordinar estos procesos en los cuales las señales están en esencia enterradas en ruido es un fenómeno sorprendente de los complejos sistemas biológicos que aún no se comprende del todo” (C. Bustamante *et al.*, arxiv.org/abs/cond-mat/0511629).

No debe ser desconcertante el reconocimiento de que la segunda ley no es absoluta sino sólo una para la cual la observación de violaciones macroscópicas es en general muy improbable. La mayor parte de las leyes referentes al comportamiento macroscópico de la materia son en realidad leyes estadísticas cuya validez proviene del comportamiento aleatorio de números enormes de moléculas. Por ejemplo, en termodinámica se menciona la presión  $P$  de un sistema. La presión que un gas ejerce sobre las paredes del recipiente resulta de los choques de las moléculas con ellas. Existe la posibilidad de que, en algún instante, todas las moléculas de gas se desplacen al interior del recipiente, situación en la cual el gas ejercería presión cero sobre el recipiente. De igual modo, el movimiento molecular en un instante dado podría provocar que la presión en alguna pared difiriera de manera significativa de la que hubiese en otras paredes. Sin embargo, tal situación es tan improbable que es posible con completa confianza asignar una presión uniforme y única al gas.

### 3.8 ENTROPÍA, TIEMPO Y COSMOLOGÍA

En la mezcla espontánea de dos gases diferentes, las moléculas se mueven de acuerdo con la segunda ley de Newton,  $\mathbf{F} = m d^2\mathbf{r}/dt^2 = m d\mathbf{v}/dt$ . Esta ley es simétrica respecto del tiempo, lo que significa que, si  $t$  se sustituye con  $-t$  y  $\mathbf{v}$  con  $-\mathbf{v}$ , la ley no cambia. Así, si se invierte el movimiento de todas las partículas se obtiene un conjunto de movimientos que es también una solución válida de la ecuación de Newton. Es, por tanto, posible que las moléculas queden de manera espontánea sin mezclarse, y esta situación no viola la ley del movimiento  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ . Sin embargo, como se observó en la sección anterior, los movimientos que corresponden a un grado detectable de no mezcla son en extremo improbables (aunque no absolutamente imposibles). Si bien las leyes de movimiento de Newton (que rigen el movimiento de moléculas individuales) no escogen una dirección privilegiada de tiempo, cuando se considera el comportamiento de un número muy grande de moléculas, la segunda ley de la termodinámica (una ley de estadística) indica que los estados de un sistema aislado con entropía inferior deben preceder en el tiempo a los estados con entropía mayor. La segunda ley no es simétrica en el tiempo, sino que privilegia la dirección del tiempo creciente; se tiene  $dS/dt > 0$  en un sistema aislado, por lo que los signos de  $dS$  y  $dt$  son los mismos.

Si alguien mostrara una película de dos gases mezclándose de manera espontánea y después la corriera hacia atrás, no se observaría ninguna violación de  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  en el proceso de separación, pero la segunda ley indicaría cuál de los dos procesos corresponde a la realidad. De igual manera, si se observa una película de alguien que sale volando de manera espontánea hacia afuera de una alberca, con la concurrente desaparición de olas en la alberca, se sabría que la película corre en sentido inverso. Aunque diminutas fluctuaciones de presión en un fluido pueden impulsar partículas coloidales, es demasiado improbable que ocurra el movimiento browniano de un objeto del tamaño de una persona.

La segunda ley de la termodinámica privilegia la dirección de tiempo creciente. El astrofísico Eddington declaró que “la entropía es la flecha de tiempo”. El hecho de que  $dS/dt > 0$  en un sistema aislado da la *flecha termodinámica* del tiempo. Además de la *flecha termodinámica* hay una *flecha cosmológica* del tiempo. Las líneas espectrales en la luz que llega de otras galaxias muestra longitudes de onda más largas que las que corresponden a las longitudes de onda de luz de objetos en reposo (el famoso corrimiento hacia el rojo). Este corrimiento al rojo indica que todas las galaxias se están alejando. (El corrimiento de frecuencia es producto del efecto Doppler.) Así, el universo se expande con el tiempo creciente, y esta expansión produce la flecha cosmológica. Muchos físicos creen que la flecha termodinámica y la flecha cosmológica se relacionan de manera directa, pero esta cuestión es todavía objeto de controversia. [Véase T. Gold, *Am. J. Phys.*, **30**, 403 (1962); S. F. Savitt (ed.), *Time's Arrows Today*, Cambridge University Press, 1997.]

El modelo cosmológico aceptado en la actualidad es el de la Gran Explosión: una gran evidencia indica que hace más o menos 13.7 miles de millones de años ( $13.7 \times 10^9$ ), el universo empezó en un estado extraordinariamente denso y caliente, y se expande desde entonces. Al principio se creyó que la velocidad de expansión del universo se retardaba debido a atracciones gravitacionales. Había la posibilidad de que las atracciones gravitacionales superasen a la larga a la expansión, lo que causaría que el universo empezara a contraerse y, al final, que toda la materia se juntara de nuevo. Quizá una nueva Gran Explosión iniciaría entonces un nuevo ciclo de expansión y contracción. Otra posibilidad era que no hubiera suficiente materia para evitar que la expansión continuara por siempre.

Si el modelo cosmológico de expansión-contracción cíclica es correcto, ¿qué pasará en la fase de contracción del universo? Si el universo regresa a un estado esencialmente igual al estado que precedió a la Gran Explosión, entonces la entropía del universo disminuirá durante la fase de contracción. Esta expectativa se apoya además en los argumentos de una conexión directa entre las flechas de tiempo termodinámica y cosmológica. Pero, ¿cómo sería un universo con una entropía decreciente? ¿El tiempo correría hacia atrás en un universo en contracción? ¿Qué significa el enunciado “el tiempo corre hacia atrás”?

Observaciones astronómicas de 1998 y años subsecuentes revelaron el asombroso hecho de que la tasa de expansión del universo crece con el tiempo, no se retarda, como se creía en un principio. A la expansión acelerada la impulsa una entidad misteriosa llamada energía oscura, que, se teoriza, llena la totalidad del espacio. Las observaciones indican que la materia común constituye sólo alrededor de 4% de la masa-energía del universo. Otro 22% es materia oscura, cuya naturaleza se desconoce (pero que puede constar de partículas elementales sin carga, aún no descubiertas). La existencia de la materia oscura se infiere de sus efectos gravitacionales observados. El restante 74% del universo es energía oscura, cuya naturaleza se desconoce. El destino final del universo depende de la naturaleza de la energía oscura, y lo que ahora se conoce acerca de ella parece indicar que la expansión continuará tal vez por siempre, pero no hay certeza. Hay análisis de posibilidades para el destino final del universo y de cómo estas posibilidades dependen de las propiedades de la energía oscura en R. Vaas, *Dark Energy and Life's Ultimate Future*, arxiv.org/abs/physics/0703183.

### 3.9 RESUMEN

Supusimos la validez del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica, el cual afirma la imposibilidad de una conversión completa de calor en trabajo en un proceso cíclico. A partir de la segunda ley se demostró que  $dq_{\text{rev}}/T$  es la diferencial de una función de estado, la cual se denominó entropía  $S$ . El cambio de entropía en un proceso del estado 1 al 2 es  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ , donde la integral debe evaluarse con una trayectoria reversible de 1 a 2. En la sección 3.4 se analizaron métodos para calcular  $\Delta S$ .

Con la segunda ley se demostró que la entropía de un sistema aislado debe aumentar en un proceso irreversible. Se concluye que el equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando se maximiza la entropía del sistema. Como un sistema aislado cambia de manera espontánea a estados más probables, el incremento de la entropía corresponde al aumento de la probabilidad  $p$ . Se encontró que  $S = k \ln p + a$ , donde la constante de Boltzmann  $k$  es  $k = R/N_A$  y  $a$  es una constante.

Entre los tipos importantes de cálculos en este capítulo se encuentran:

- Cálculo de  $\Delta S$  en un proceso reversible con  $dS = dq_{\text{rev}}/T$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en un proceso irreversible al determinar una trayectoria reversible entre los estados inicial y final (sección 3.4, párrafos 5, 7 y 9).
- Cálculo de  $\Delta S$  en un cambio de fase reversible con  $\Delta S = \Delta H/T$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en calentamiento a presión constante con  $dS = dq_{\text{rev}}/T = (C_p/T) dT$ .
- Cálculo de  $\Delta S$  en un cambio de estado de un gas perfecto con la ecuación (3.30).
- Cálculo de  $\Delta S$  en una mezcla de gases perfectos a  $T$  y  $P$  constantes con la ecuación (3.33).

## LECTURAS ADICIONALES

Denbigh, pp. 21-42, 48-60; Kestin, cap. 9; Zemansky y Dittman, caps. 6, 7, 8.

## PROBLEMAS

### Sección 3.2

**3.1** ¿Verdadero o falso? *a)* El aumento de temperatura de la fuente caliente de una máquina de ciclo de Carnot debe aumentar la eficiencia de la máquina. *b)* La disminución de la temperatura de una fuente fría de la máquina del ciclo de Carnot debe aumentar la eficiencia de la máquina. *c)* Un ciclo de Carnot es por definición un ciclo reversible. *d)* Como un ciclo de Carnot es un proceso cíclico, el trabajo hecho en un ciclo de Carnot es cero.

**3.2** Considere una máquina térmica que usa fuentes a 800 y 0°C. *a)* Calcule la máxima eficiencia posible. *b)* Si  $q_C$  es 1 000 J, encuentre el valor máximo de  $-w$  y el valor mínimo de  $-q_F$ .

**3.3** Suponga que la fuente más fría disponible está a 10°C. Si se desea una máquina térmica al menos 90% eficiente, ¿cuál es la temperatura mínima de la fuente caliente que se requiere?

**3.4** Una máquina térmica de ciclo de Carnot efectúa 2.50 kJ de trabajo por ciclo y tiene una eficiencia de 45.0%. Encuentre  $w$ ,  $q_C$  y  $q_F$  para un ciclo.

**3.5** Las bombas de calor y los refrigeradores son máquinas térmicas que operan a la inversa; una entrada de trabajo  $w$  causa que el sistema absorba calor  $q_F$  de una fuente fría a  $T_F$  y emita calor  $-q_C$  en una fuente caliente a  $T_C$ . El coeficiente de desempeño  $K$  de un refrigerador es  $q_F/w$ , y el coeficiente de desempeño  $\varepsilon$  de una bomba de calor es  $-q_C/w$ . *a)* Para refrigeradores y bombas de calor reversibles de ciclo de Carnot, exprese  $K$  y  $\varepsilon$  en términos de  $T_F$  y  $T_C$ . *b)* Demuestre que  $\varepsilon_{\text{rev}}$  es siempre mayor que 1. *c)* Suponga que una bomba de calor reversible transfiere calor del exterior a 0°C hacia un cuarto a 20°C. Por cada joule de entrada de trabajo a la bomba de calor, ¿cuánto calor se depositará en el cuarto? *d)* ¿Qué sucede con  $K_{\text{rev}}$  cuando  $T_F$  tiende a 0 K?

**3.6** Con dibujos del trabajo  $w_{\text{por}}$  hecho por el sistema para cada paso del ciclo de Carnot demuestre que  $w_{\text{por}}$  para el ciclo es igual al área encerrada por la curva del ciclo en un diagrama  $P$ - $V$ .

### Sección 3.4

**3.7** ¿Verdadero o falso? *a)* Un cambio del estado 1 al 2 produce un aumento mayor en la entropía cuando se efectúa irreversiblemente que de manera reversible. *b)* El calor  $q$  para un cambio de estado irreversible del estado 1 al estado 2 puede diferir del calor para el mismo cambio de estado efectuado de manera reversible. *c)* Cuanto más alta sea la temperatura absoluta de un sistema, más pequeño será el incremento en su entropía producido por una cantidad positiva dada  $dq_{\text{rev}}$  de flujo

de calor reversible. *d)* La entropía de 20 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 300 K y 1 bar es el doble de la entropía de 10 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 300 K y 1 bar. *e)* La entropía molar de 20 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 300 K y 1 bar es igual a la entropía molar de 10 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 300 K y 1 bar. *f)* Para un proceso isotérmico reversible en un sistema cerrado,  $\Delta S$  debe ser cero. *g)* La integral  $\int_1^2 T^{-1} C_V dT$  en la ecuación (3.30) es siempre igual a  $C_V \ln(T_2/T_1)$ . *h)* El cambio de entropía del sistema para un proceso adiabático en un sistema cerrado debe ser cero. *i)* La termodinámica no puede calcular  $\Delta S$  en un proceso irreversible. *j)* Para un proceso reversible en un sistema cerrado,  $dq$  es igual a  $T dS$ . *k)* Las fórmulas de la sección 3.4 permiten calcular  $\Delta S$  para diversos procesos pero no permiten encontrar el valor de  $S$  de un estado termodinámico.

**3.8** El calor de vaporización molar de Ar en su punto de ebullición normal de 87.3 K es 1.56 kcal/mol. *a)* Calcule  $\Delta S$  para la vaporización de 1.00 mol de Ar a 87.3 K y 1 atm. *b)* Calcule  $\Delta S$  cuando 5.00 g de gas Ar se condensa en un líquido a 87.3 K y 1 atm.

**3.9** Encuentre  $\Delta S$  cuando 2.00 mol de  $\text{O}_2$  se calientan de 27 a 127°C con  $P$  mantenida fija a 1.00 atm. Use  $C_{p,m}$  del problema 2.48.

**3.10** Encuentre  $\Delta S$  para la conversión de 1.00 mol de hielo a 0°C y 1.00 atm a 1.00 mol de vapor de agua a 100°C y 0.50 atm. Emplee los datos del problema 2.49.

**3.11** Determine  $\Delta S$  cuando 1.00 mol de vapor de agua inicialmente a 200°C y 1.00 bar experimenta un proceso cíclico reversible para el cual  $q = -145$  J.

**3.12** Calcule  $\Delta S$  para cada uno de los siguientes cambios en el estado de 2.50 mol de un gas monoatómico perfecto con  $C_{v,m} = 1.5R$  para todas las temperaturas: *a)* (1.50 atm, 400 K)  $\rightarrow$  (3.00 atm, 600 K); *b)* (2.50 atm, 20.0 L)  $\rightarrow$  (2.00 atm, 30.0 L); *c)* (28.5 L, 400 K)  $\rightarrow$  (42.0 L, 400 K).

**3.13** Para  $\text{N}_2(g)$ ,  $C_{p,m}$  es casi constante a 29.1 J/(mol K) para temperaturas en el intervalo de 100 a 400 K y presiones de bajas a moderadas. Encuentre  $\Delta S$  para la compresión adiabática reversible de 1.12 g de  $\text{N}_2(g)$  desde 400 torr y 1 000  $\text{cm}^3$  hasta un volumen final de 250  $\text{cm}^3$ . Suponga comportamiento de gas perfecto.

**3.14** Encuentre  $\Delta S$  para la conversión de 10.0 g de agua superenfriada a  $-10^\circ\text{C}$  y 1.00 atm en hielo a  $-10^\circ\text{C}$  y 1.00 atm. Los valores promedio de  $c_p$  para hielo y agua superenfriada en el intervalo de 0 a  $-10^\circ\text{C}$  son, respectivamente, 0.50 y 1.01 cal/(g°C). Véase también el problema 2.49.

**3.15** Indique si el valor de cada uno de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  es negativo, cero o positivo para cada paso de un ciclo de Carnot de un gas perfecto.

**3.16** Después de que 200 g de oro [ $c_p = 0.0313 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C})$ ] a  $120.0^\circ\text{C}$  se deja caer en 25.0 g de agua a  $10.0^\circ\text{C}$ , se permite que el sistema alcance el equilibrio en un recipiente adiabático. Encuentre *a*) la temperatura final; *b*)  $\Delta S_{\text{Au}}$ ; *c*)  $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$ ; *d*)  $\Delta S_{\text{Au}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$ .

**3.17** Calcule  $\Delta S$  para la mezcla de 10.0 g de He a  $120^\circ\text{C}$  y 1.50 bar con 10.0 g de  $\text{O}_2$  a  $120^\circ\text{C}$  y 1.50 bar.

**3.18** Un sistema consiste en 1.00 mg de ClF en estado gaseoso. Un espectrómetro de masas separa el gas en las especies  $^{35}\text{ClF}$  y  $^{37}\text{ClF}$ . Calcule  $\Delta S$ . Abundancias isotópicas:  $^{19}\text{F} = 100\%$ ;  $^{35}\text{Cl} = 75.8\%$ ;  $^{37}\text{Cl} = 24.2\%$ .

**3.19** Considere un sistema aislado compuesto de una parte a  $T_1$  y una segunda parte a  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$ ; las partes se separan mediante una pared que permite el flujo de calor sólo a una tasa infinitesimal. Demuestre que, cuando el calor  $dq$  fluye de manera irreversible de  $T_2$  a  $T_1$ , se tiene  $dS = dq/T_1 - dq/T_2$  (que es positivo). (*Sugerencia:* Para efectuar el cambio de estado de manera reversible utilice dos fuentes de calor.)

### Sección 3.5

**3.20** ¿Verdadero o falso? *a*) En un sistema cerrado,  $\Delta S$  nunca es negativo. *b*) Para un proceso reversible en un sistema cerrado,  $\Delta S$  debe ser cero. *c*) Para un proceso reversible en un sistema cerrado,  $\Delta S_{\text{univ}}$  debe ser cero. *d*) Para un proceso adiabático en un sistema cerrado,  $\Delta S$  no es negativo. *e*) Para un proceso en un sistema aislado,  $\Delta S$  no es negativo. *f*) Para un proceso adiabático en un sistema cerrado,  $\Delta S$  debe ser cero. *g*) Un proceso adiabático no puede disminuir la entropía de un sistema cerrado. *h*) Para un sistema cerrado, el equilibrio se alcanza cuando  $S$  se maximiza.

**3.21** Para cada uno de los siguientes procesos deduzca si cada una de las cantidades  $\Delta S$  y  $\Delta S_{\text{univ}}$  es positiva, cero o negativa. *a*) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm y el punto de fusión normal. *b*) Fusión reversible de hielo a 1 atm y  $0^\circ\text{C}$ . *c*) Expansión adiabática reversible de un gas perfecto. *d*) Expansión isotérmica reversible de un gas perfecto. *e*) Expansión adiabática de un gas perfecto en el vacío (experimento de Joule). *f*) Flujo adiabático de Joule-Thomson de un gas perfecto. *g*) Calentamiento reversible de un gas perfecto a  $P$  constante. *h*) Enfriamiento reversible de un gas perfecto a  $V$  constante. *i*) Combustión de benceno en un recipiente sellado con paredes rígidas y adiabáticas. *j*) Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

**3.22** *a*) ¿Cuál es el valor de  $\Delta S$  para cada etapa de un ciclo de Carnot? *b*) ¿Cuál es el valor de  $\Delta S_{\text{univ}}$  para cada etapa de un ciclo de Carnot?

**3.23** Demuestre la equivalencia del enunciado de Kelvin-Planck y el enunciado de la entropía [en negrita después de la ecuación (3.40)] de la segunda ley. [*Sugerencia:* Como el enunciado de la entropía se derivó del enunciado de Kelvin-Planck, todo lo que se necesita para mostrar la equivalencia es suponer la validez del enunciado de la entropía y deducir el enunciado de Kelvin-Planck (o el enunciado de Clausius, equivalente al enunciado de Kelvin-Planck) del enunciado de la entropía.]

### Sección 3.6

**3.24** Willard Rumpson (quien llegó a ser el barón Melvin, K.C.B.) definió la escala de temperatura tomando la función  $\phi$  en (3.43) como “la raíz cuadrada” y con la temperatura del punto triple del agua definida como  $200.00^\circ\text{M}$ . *a*) ¿Cuál es la temperatura del punto de ebullición en la escala Melvin? *b*) ¿Cuál es la temperatura del punto de congelación en la escala Melvin?

**3.25** Considere que la máquina térmica reversible del ciclo de Carnot A absorbe calor  $q_3$  por ciclo de una fuente a  $\tau_3$  y descarga calor  $-q_{2A}$  por ciclo a una fuente a  $\tau_2$ . Considere que la máquina de Carnot B absorbe calor  $q_{2B}$  por ciclo de la fuente a  $\tau_2$  y descarga calor  $-q_1$  por ciclo en una fuente a  $\tau_1$ . Además, sea  $-q_{2A} = q_{2B}$ , de manera que la máquina B absorbe una cantidad de calor de la fuente a  $\tau_2$  igual al calor depositado en esta fuente por la máquina A. Demuestre que

$$g(\tau_2, \tau_3)g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_3$$

donde la función  $g$  se define como  $1 - e_{\text{rev}}$ . La fuente de calor en  $\tau_2$  puede omitirse, y es posible considerar la combinación de las máquinas A y B como una sola máquina de Carnot que opera entre  $\tau_3$  y  $\tau_1$ ; en consecuencia,  $g(\tau_1, \tau_3) = -q_1/q_3$ . Por tanto,

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{g(\tau_1, \tau_3)}{g(\tau_2, \tau_3)} \quad (3.59)$$

Como  $\tau_3$  no aparece en el lado izquierdo de (3.59) deben cancelarse el numerador y denominador del lado derecho. Después de cancelar  $\tau_3$ , el numerador toma la forma  $\phi(\tau_1)$  y el denominador toma la forma  $\phi(\tau_2)$ , donde  $\phi$  es una función; se tiene entonces

$$g(\tau_1, \tau_2) = \frac{\phi(\tau_1)}{\phi(\tau_2)} \quad (3.60)$$

que es el resultado deseado, ecuación (3.42). [Una deducción más rigurosa de (3.60) a partir de (3.59) se presenta en *Denbigh*, p. 30.]

**3.26** Para la distribución de probabilidad gaussiana, la probabilidad de observar un valor que se desvía del valor medio por al menos  $x$  desviaciones estándar está dada por la siguiente serie infinita (M. L. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser. 55, 1964, pp. 931-932):

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x^3} + \frac{3}{x^5} - \dots \right)$$

donde la serie es útil para valores razonablemente grandes de  $x$ . *a*) Demuestre que 99.7% de las observaciones se ubica en  $\pm 3$  desviaciones estándar de la media. *b*) Calcule la probabilidad de una desviación  $\geq 10^6$  desviaciones estándar.

**3.27** Si la probabilidad de observar cierto evento en un ensayo individual es  $p$ , entonces es claro que la probabilidad de no observarlo en un ensayo es  $1 - p$ . La probabilidad de no observarlo en  $n$  ensayos independientes es entonces  $(1 - p)^n$ ; la probabilidad de observarlo en al menos  $n$  ensayos independientes es  $1 - (1 - p)^n$ . *a*) Con estas ideas verifique el cálculo de la ecuación (3.58). *b*) ¿Cuántas veces debe lanzarse una moneda para alcanzar una probabilidad de 99% de observar al menos una cara?

### General

**3.28** En cada uno de los siguientes conjuntos de cantidades, todas ellas excepto una tienen algo en común. Indique qué tienen en común y señale la cantidad que no pertenece a la serie. (En algunos casos puede ser posible más de una respuesta de la propiedad en común.) *a*)  $H, U, q, S, T$ ; *b*)  $T, \Delta S, q, w, \Delta H$ ; *c*)  $q, w, \Delta U, V, H$ ; *d*)  $\rho, S_m, M, V$ ; *e*)  $\Delta H, \Delta S, dV, \Delta P$ ; *f*)  $U, V, \Delta H, S, T$ .

**3.29** Estime el volumen de agua de enfriamiento por minuto que emplea una central eléctrica de 1 000 MW cuya eficiencia es de 40%. Suponga que el agua de enfriamiento experimenta un aumento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  (un valor habitual) cuando enfría el vapor.

**3.30** Cierta gas perfecto tiene  $C_{V,m} = a + bT$ , donde  $a = 25.0 \text{ J}/(\text{mol K})$  y  $b = 0.0300 \text{ J}/(\text{mol K}^2)$ . Considere que 4.00 mol de este

gas van de 300 K y 2.00 atm a 500 K y 3.00 atm. Calcule cada una de las siguientes cantidades para este cambio de estado. Si es imposible calcular una cantidad a partir de la información dada, indíquelo. *a) q; b) w; c)  $\Delta U$ ; d)  $\Delta H$ ; e)  $\Delta S$ .*

**3.31** Clasifique cada uno de estos procesos como reversible o irreversible: *a) congelamiento de agua a 0°C y 1 atm; b) congelamiento de agua superenfriada a -10°C y 1 atm; c) combustión de carbón en O<sub>2</sub> para producir CO<sub>2</sub> a 800 K y 1 atm; d) rodar una bola sobre un piso con fricción; e) experimento de Joule-Thomson; f) expansión adiabática de un gas en el vacío (experimento de Joule); g) uso de un émbolo sin fricción hasta aumentar de manera infinitamente lenta la presión en una mezcla en equilibrio de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, con el consiguiente desplazamiento del equilibrio.*

**3.32** Para cada uno de los siguientes pares de sistemas, indique cuál sistema (si es el caso) tiene la *U* mayor y cuál tiene la *S* mayor. *a) 5 g de Fe a 20°C y 1 atm o 10 g de Fe a 20°C y 1 atm; b) 2 g de agua líquida a 25°C y 1 atm o 2 g de vapor de agua a 25°C y 20 torr; c) 2 g de benceno a 25°C y 1 bar o 2 g de benceno a 40°C y 1 bar; d) un sistema compuesto por 2 g de metal M a 300 K y 1 bar y 2 g de M a 310 K y 1 bar o un sistema consistente en 4 g de M a 305 K y 1 bar. Suponga que el calor específico de M es constante sobre el intervalo de 300 a 310 K y el cambio de volumen de M es insignificante en este intervalo; e) 1 mol de un gas perfecto a 0°C y 1 atm o 1 mol del mismo gas perfecto a 0°C y 5 atm.*

**3.33** ¿Cuál de estas integrales cíclicas debe anularse para un sistema cerrado sólo con trabajo *P-V*? *a)  $\oint P dV$ ; b)  $\oint (P dV + V dP)$ ; c)  $\oint V dV$ ; d)  $\oint dq_{rev}/T$ ; e)  $\oint H dT$ ; f)  $\oint dU$ ; g)  $\oint dq_{rev}$ ; h)  $\oint dq_P$ ; i)  $\oint dw_{rev}$ ; j)  $\oint dw_{rev}/P$ .*

**3.34** Considere las siguientes cantidades: *C<sub>p</sub>*, *C<sub>p,m</sub>*, *R* (la constante de gas), *k* (constante de Boltzmann), *q*, *U/T*. *a) ¿Cuál tiene las mismas dimensiones que *S*? b) ¿Cuál tiene las mismas dimensiones que *S<sub>m</sub>*?*

**3.35** ¿Cuál es la relevancia para la termodinámica del siguiente coro de la opereta de Gilbert y Sullivan *H.M.S. Pinafore*? “¿Qué, nunca? —¡No, nunca! —¿Qué, nunca? —¡Bueno, casi nunca!”

**3.36** En los trópicos, el agua en la superficie del océano es más caliente que muy por debajo de la superficie. Alguien propone extraer calor del agua caliente de la superficie, convertir parte de ella en tra-

bajo y descartar el resto en agua más fría debajo de la superficie. ¿Esta propuesta viola la segunda ley?

**3.37** Con (3.15) muestre que es imposible alcanzar el cero absoluto de temperatura.

**3.38** Suponga que se añade un cristal infinitesimal de hielo a 10.0 g de agua líquida superenfriada a -10.0°C en un recipiente adiabático y que el sistema alcanza el equilibrio a una presión fija de 1 atm. *a) ¿Cuál es el valor de  $\Delta H$  para este proceso? b) El estado de equilibrio contendrá algo de hielo y por tanto consistirá ya sea en hielo más líquido a 0°C, o en hielo a 0°C o por debajo de 0°C. Con la respuesta a) deduzca exactamente qué está presente en el equilibrio. c) Calcule  $\Delta S$  para el proceso. (Consulte los datos del problema 2.49.)*

**3.39** Proporcione las unidades de SI de *a) S; b) S<sub>m</sub>; c) q; d) P; e) M*, (peso molecular); *f) M* (masa molar).

**3.40** ¿Cuál de los siguientes enunciados puede comprobarse a partir de la segunda ley de la termodinámica? *a) En un sistema cerrado, el equilibrio corresponde a la posición de máxima entropía del sistema. b) La entropía de un sistema aislado debe permanecer constante. c) Para un sistema encerrado en paredes adiabáticas impermeables, la entropía del sistema se maximiza en equilibrio. d) La entropía de un sistema cerrado nunca puede disminuir. e) La entropía de un sistema aislado nunca puede disminuir.*

**3.41** ¿Verdadero o falso? *a) Para todo proceso en un sistema aislado,  $\Delta T = 0$ . b) Para todo proceso en un sistema aislado sin energía macroscópica cinética o potencial,  $\Delta U = 0$ . c) Para todo proceso en un sistema aislado,  $\Delta S = 0$ . d) Si un sistema cerrado experimenta un proceso reversible para el cual  $\Delta V = 0$ , entonces el trabajo *P-V* hecho sobre el sistema en este proceso debe ser cero. e)  $\Delta S$  cuando 1 mol de N<sub>2</sub>(g) va irreversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L debe ser la misma que  $\Delta S$  cuando 1 mol de N<sub>2</sub>(g) va reversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L. f)  $\Delta S = 0$  para todo proceso adiabático en un sistema cerrado. g) Para todo proceso reversible en un sistema cerrado,  $\Delta S = \Delta H/T$ . h) Un proceso de sistema cerrado que tiene  $\Delta S = 0$  debe tener  $\Delta U = 0$ . i) Para todo proceso isotérmico en un sistema cerrado,  $\Delta S = \Delta H/T$ . j)  $q = 0$  para todo proceso isotérmico en un sistema cerrado. k) En todo proceso cíclico, los estados final e inicial del sistema son los mismos, y los estados final e inicial de los alrededores son los mismos.*

## PROBLEMAS DE REPASO

**R3.1** Para un sistema cerrado, proporcione un ejemplo de cada uno de los siguientes aspectos. Si es imposible tener un ejemplo del proceso, indíquelo. *a) Un proceso isotérmico con  $q \neq 0$ . b) Un proceso adiabático con  $\Delta T \neq 0$ . c) Un proceso isotérmico con  $\Delta U \neq 0$ . d) Un proceso cíclico con  $\Delta S \neq 0$ . e) Un proceso adiabático con  $\Delta S \neq 0$ . f) Un proceso cíclico con  $w \neq 0$ .*

**R3.2** Indique los datos experimentales que necesitaría consultar para calcular cada una de las siguientes cantidades. Incluya sólo la cantidad mínima de datos necesarios. No realice los cálculos. *a)  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para el congelamiento de 653 g de agua líquida a 0°C y 1 atm. b)  $\Delta S$  para la fusión de 75 g de Na a 1 atm y su punto de fusión normal. c)  $\Delta U$  y  $\Delta H$  cuando 2.00 mol de gas O<sub>2</sub> (supuesto como un gas perfecto) va de 324 K y 424 kPa a 375 K y 115 kPa. d)  $\Delta S$  para el proceso en c), e)  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para el etanol líquido que va de 20°C y 1 atm a 50°C y 1 atm.*

**R3.3** Encuentre la masa molar de un gas (que se supone ideal) si 6.39 g del gas en un volumen de 3 450 cm<sup>3</sup> a 10°C tienen una presión de 0.888 bar.

**R3.4** ¿Verdadero o falso? *a)  $\Delta S$  nunca es negativa en un sistema cerrado. b)  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$  para todo proceso en un sistema cerrado. c) Para un proceso isotérmico en un gas perfecto,  $q$  debe ser cero. d) Para un proceso isotérmico en un gas perfecto,  $\Delta U$  debe ser cero. e)  $\Delta S_{univ}$  debe ser cero para todo proceso reversible. f) Todo proceso adiabático en un sistema cerrado debe ser un proceso isotérmico. g) Todo proceso isotérmico en un sistema cerrado debe ser un proceso adiabático. h)  $\Delta S$  es cero para todo proceso cíclico. i)  $q$  es cero para todo proceso cíclico. j)  $\Delta S$  es cero para todo proceso adiabático en un sistema cerrado.*

**R3.5** Indique las unidades SI de *a) masa, b) densidad, c) entropía molar, d) expansividad térmica, e)  $(\partial U/\partial V)_T$ , f) masa molar, g) presión y h) *C<sub>p</sub>*.*

**R3.6** Si 2.50 mol de gas He con *C<sub>v</sub>* = 1.5*R* casi independiente de *T* van de 25°C y 1.00 bar a 60°C y 2.00 bar, encuentre cualquiera de las siguientes cantidades que puedan calcularse a partir de la información dada: *q, w,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$* . Suponga un gas perfecto.

**R3.7** Si 2.00 mol de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm se calientan a presión constante para dar agua líquida a  $50^\circ\text{C}$  y 1 atm, encuentre  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . Las densidades del hielo y del agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm son  $0.917\text{ g/cm}^3$  para el hielo y  $1.000\text{ g/cm}^3$  para agua líquida. Los calores específicos son  $4.19\text{ J/(g K)}$  para agua líquida, casi independiente de  $T$ , y  $2.11\text{ J/(g K)}$  para hielo a  $0^\circ\text{C}$ . El calor de fusión del hielo es  $333.6\text{ J/g}$ .

**R3.8** A partir de  $dw_{\text{rev}} = -P dV$ , derive la expresión para  $w$  en un proceso isotérmico reversible en un gas ideal.

**R3.9** A partir de  $dU = dq + dw$ , deduzca la expresión para  $\Delta S$  correspondiente a un cambio de estado en un gas ideal. Empiece por suponer que el proceso es reversible.

**R3.10** El aire en un cuarto está a una presión de 1.01 bar y contiene 52.5 kg de  $\text{N}_2$ . Las fracciones molares de gases en aire seco son 0.78 de  $\text{N}_2$ , 0.21 de  $\text{O}_2$  y 0.01 de otros gases (sobre todo Ar). Encuentre la masa y la presión parcial de  $\text{O}_2$  en el cuarto (ignore el vapor de agua). ¿Tuvo que suponer que el aire era un gas ideal?

**R3.11** Para cada uno de los siguientes procesos, indique si cada una de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  es positiva, negativa o cero. a) Un gas perfecto se

expande de manera adiabática en el vacío. b) Hielo se funde en agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm. c) Agua se enfría de  $50$  a  $20^\circ\text{C}$  a una presión constante de 1 atm. d) Dos gases perfectos cada uno en un principio a la misma  $T$  y  $P$  se mezclan adiabáticamente con  $T$  y  $P$  constantes. e) Se quema benceno en oxígeno en un recipiente con paredes rígidas y adiabáticas. f) Un gas perfecto se expande de manera reversible e isotérmica.

**R3.12** Para un gas perfecto con  $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$ , donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son ciertas constantes, encuentre expresiones para  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , cuando  $n$  moles de este gas van de  $P_1, T_1$ , a  $P_2, T_2$ .

**R3.13** Un gas obedece la ecuación de estado  $V_m = RTg(P)$ , donde  $g(P)$  es cierta función de la presión que no se especifica. Demuestre que la expansividad térmica de este gas es  $\alpha = 1/T$ .

**R3.14** Si una pieza caliente de metal se sumerge en agua fría en un recipiente aislado y el sistema alcanza el equilibrio a presión constante, indique si cada una de las siguientes tres cantidades es positiva, negativa o cero:  $\Delta S$  del agua,  $\Delta S$  del metal,  $\Delta S$  del metal más  $\Delta S$  del agua.

**R3.15** Encuentre las siguientes diferenciales: a)  $d(PV)$ ; b)  $d(U + PV)$ ; c)  $d(P/T)$ .

# Equilibrio material

Las leyes cero, primera y segunda de la termodinámica dan las funciones de estado  $T$ ,  $U$  y  $S$ . La segunda ley permite determinar si un proceso dado es posible. Un proceso en el que disminuya  $S_{\text{univ}}$  es imposible; uno que incremente  $S_{\text{univ}}$  es posible e irreversible. Los procesos reversibles tienen  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ . Tales procesos son posibles en principio pero difíciles de lograr en la práctica. El objetivo en este capítulo es, mediante el criterio de la entropía, derivar condiciones específicas relativas al equilibrio material en un sistema no aislado. Estas condiciones se formularán en términos de las funciones de estado del sistema.

## 4.1 EQUILIBRIO MATERIAL

**Equilibrio material** (sección 1.2) significa que, en cada fase del sistema cerrado, el número de moles de cada sustancia presente permanece constante en el tiempo. El equilibrio material se subdivide en *a*) **equilibrio de reacción**, que es el equilibrio respecto de la conversión de un conjunto de especies químicas en otro conjunto y *b*) **equilibrio de fase**, que es el equilibrio respecto del transporte de materia entre fases del sistema sin la conversión de una especie en otra. (Recuerde de la sección 1.2 que una fase es una porción homogénea de un sistema.) La condición para el equilibrio material se deducirá de la sección 4.6 y se aplicará al equilibrio de fase en la sección 4.7 y al equilibrio de reacción en la sección 4.8.

Para contribuir al análisis del equilibrio material se introducirán dos nuevas funciones de estado en la sección 4.3, las energías de Helmholtz  $A \equiv U - TS$  y la de Gibbs  $G \equiv H - TS$ . Resulta que las condiciones para el equilibrio de reacción y el equilibrio de fase se formulan de manera más conveniente en términos de funciones de estado llamadas potenciales químicos (sección 4.6), las cuales se relacionan de manera estrecha con  $G$ .

Un segundo tema de este capítulo es combinar la primera y segunda leyes para obtener expresiones de cantidades termodinámicas en términos de propiedades que se midan con facilidad (secciones 4.4 y 4.5).

El capítulo 4 tiene una gran cantidad de ecuaciones, y es muy abstracto y no fácil de dominar. Los capítulos posteriores, como el 5, 6 y 7, aplican los resultados generales del capítulo 4 a sistemas químicos específicos, y estos capítulos no son tan intimidantes como el 4.

La aplicación inicial de las leyes de la termodinámica al equilibrio material se debe en gran parte a Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs recibió su doctorado en ingeniería de Yale en 1863. De 1866 a 1869 Gibbs estudió matemáticas y física en Europa. En 1871 fue nombrado profesor de física matemática, sin salario, en Yale. En ese tiempo su único trabajo publicado era una patente de freno de ferrocarril. En 1876-1878 publicó en *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* una monografía de 300 páginas titulada "On The Equilibrium of Heterogeneous Substances". En este trabajo dedujo, con la primera y segunda leyes de la termodinámica, las condiciones del equilibrio material. La segunda contribución fundamental de Gibbs fue su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902), el cual sentó gran parte del cimiento de la mecánica estadística. Gibbs desarrolló también el análisis vectorial. La vida de Gibbs no tuvo altibajos; nunca se casó y vivió en la casa de su familia hasta la muerte. Ostwald escribió de Gibbs: "Dio a la físicoquímica forma y contenido para cien años." Planck escribió de Gibbs que "siempre será reconocido entre los físicos teóricos más renombrados de todos los tiempos".

## 4.2 ENTROPÍA Y EQUILIBRIO

Considere un sistema *aislado* que no está en equilibrio material. Las reacciones químicas espontáneas o el transporte de materia entre fases, también espontáneo, que ocurre en este sistema

### SUMARIO

- 4.1 Equilibrio material
- 4.2 Entropía y equilibrio
- 4.3 Las energías de Gibbs y Helmholtz
- 4.4 Relaciones termodinámicas para un sistema en equilibrio
- 4.5 Cálculo de cambios en las funciones de estado
- 4.6 Potenciales químicos y equilibrio material
- 4.7 Equilibrio de fase
- 4.8 Equilibrio químico
- 4.9 Entropía y vida
- 4.10 Resumen

son procesos irreversibles que aumentan la entropía. Estos procesos continúan hasta que la entropía del sistema se maximiza. Una vez que  $S$  se maximiza, cualesquiera procesos adicionales sólo pueden disminuir  $S$ , lo cual violaría la segunda ley. El criterio para el equilibrio en un sistema *aislado* es la maximización de la entropía  $S$  del sistema.

Cuando se trata con el equilibrio material en un sistema cerrado, el sistema normalmente no está aislado. En vez de eso, intercambia calor y trabajo con sus alrededores. En estas condiciones, se toma el sistema mismo *más* los alrededores con los cuales interactúa para constituir un sistema aislado, y la *condición para el equilibrio material en el sistema es entonces la maximización de la entropía total del sistema más sus alrededores*:

$$S_{\text{sist}} + S_{\text{alr}} \quad \text{un máximo en equilibrio} \quad (4.1)^*$$

Las reacciones químicas y el transporte de materia entre fases continúan en un sistema hasta que se maximiza  $S_{\text{sist}} + S_{\text{alr}}$ .

Suele ser más conveniente trabajar con propiedades del sistema sin tener que preocuparse también de los cambios en las propiedades termodinámicas de los alrededores. Así, aunque el criterio (4.1) para el equilibrio material es perfectamente válido y general, será más útil tener un criterio para el equilibrio material que se refiera sólo a las propiedades termodinámicas del propio sistema. Como  $S_{\text{sist}}$  es un máximo en equilibrio sólo para un sistema aislado, la consideración de la entropía del sistema no proporciona un criterio de equilibrio. Se debe buscar otra función de estado del sistema para encontrar el criterio de equilibrio.

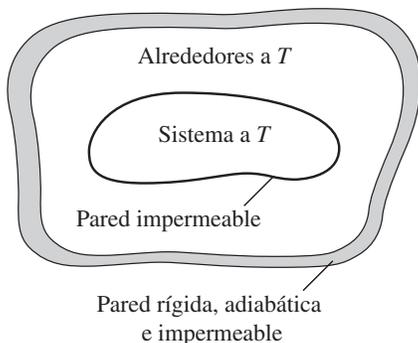
El equilibrio de reacción suele estudiarse en una de dos condiciones. En reacciones que implican gases, por lo general los compuestos químicos se colocan en un recipiente de volumen fijo, y al sistema se le permite alcanzar el equilibrio a  $T$  y  $V$  constantes en un baño a temperatura constante. En reacciones en soluciones líquidas, el sistema suele mantenerse a presión atmosférica y se le permite alcanzar el equilibrio a  $T$  y  $P$  constantes.

Para encontrar los criterios de equilibrio en estas condiciones, considere la figura 4.1. El sistema cerrado a temperatura  $T$  se pone en un baño también a  $T$ . El sistema y los alrededores están aislados del resto del mundo. El sistema no está en equilibrio material pero sí en equilibrio mecánico y térmico. Los alrededores están en equilibrio material, mecánico y térmico. El sistema y los alrededores intercambian energía (como calor y trabajo) pero no materia. Considere la reacción química o el transporte de materia entre fases o ambas que ocurren en el sistema a tasas lo bastante pequeñas para mantener el equilibrio térmico y mecánico. Considere que el calor  $dq_{\text{sist}}$  fluye hacia el sistema como resultado de los cambios que ocurren en este mismo durante un periodo infinitesimal. Por ejemplo, si ocurre una reacción química endotérmica,  $dq_{\text{sist}}$  es positivo. Como el sistema y los alrededores están aislados del resto del mundo, se tiene

$$dq_{\text{alr}} = -dq_{\text{sist}} \quad (4.2)$$

Como la reacción química o el transporte de materia dentro del sistema en no equilibrio es irreversible,  $dS_{\text{univ}}$  debe ser positivo (ecuación (3.39)):

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} + dS_{\text{alr}} > 0 \quad (4.3)$$



para el proceso. Los alrededores están en equilibrio termodinámico a lo largo del proceso. Por tanto, en cuanto a lo que a los alrededores concierne, la transferencia de calor es reversible y [ecuación (3.20)]

$$dS_{\text{alr}} = dq_{\text{alr}}/T \quad (4.4)$$

Sin embargo, el sistema no está en equilibrio termodinámico, y el proceso implica un cambio irreversible en el sistema. Por tanto,  $dS_{\text{sist}} \neq dq_{\text{sist}}/T$ . Las ecuaciones (4.2) a (4.4) dan  $dS_{\text{sist}} > -dS_{\text{alr}} = -dq_{\text{alr}}/T = dq_{\text{sist}}/T$ . Por tanto,

$$\begin{aligned} dS_{\text{sist}} &> dq_{\text{sist}}/T \\ dS &> dq_{\text{irrev}}/T \quad \text{sist. cerrado en equilíb. térm. y mecán.} \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde se eliminó el subíndice sist de  $S$  y  $q$  porque, por convención, los símbolos sin subíndice se refieren al sistema. [Advierta que la condición de equilibrio térmico y mecánico en (4.5) no significa necesariamente que  $T$  y  $P$  se mantienen constantes. Por

**Figura 4.1**

Sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico, pero no en equilibrio material.

ejemplo, una reacción exotérmica puede elevar la temperatura del sistema y los alrededores, pero el equilibrio térmico puede mantenerse en tanto la reacción sea en extremo lenta.]

Cuando el sistema alcanza el equilibrio material, cualquier proceso infinitesimal es un cambio de un sistema en equilibrio a uno infinitesimalmente cercano al equilibrio, y en consecuencia es un proceso reversible. Así, en equilibrio material se tiene

$$dS = dq_{\text{rev}}/T \quad (4.6)$$

Al combinar (4.6) y (4.5), se tiene

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \begin{array}{l} \text{cambio material, sist. cerrado} \\ \text{en equilíb. mecán. y térm.} \end{array} \quad (4.7)$$

donde el signo de igualdad se cumple sólo cuando el sistema está en equilibrio material. En un proceso reversible,  $dS$  es igual a  $dq/T$ . En una reacción química o cambio de fase irreversibles,  $dS$  es mayor que  $dq/T$  debido al desorden adicional creado en el sistema por el cambio material irreversible.

La primera ley para un sistema cerrado es  $dq = dU - dw$ . La multiplicación de (4.7) por  $T$  (que es positiva) da  $dq \leq T dS$ . De tal modo, para un sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico se tiene  $dU - dw \leq T dS$ , o

$$dU \leq T dS + dw \quad \begin{array}{l} \text{cambio material, sist. cerrado} \\ \text{en equilíb. mecán. y térm.} \end{array} \quad (4.8)$$

donde el signo de igualdad se aplica sólo en equilibrio material.

### 4.3 LAS ENERGÍAS DE GIBBS Y HELMHOLTZ

Ahora se usa (4.8) para deducir condiciones del equilibrio material en términos de funciones de estado del sistema. Se examina primero el equilibrio material en un sistema que se mantiene a  $T$  y  $V$  constantes. Aquí  $dV = 0$  y  $dT = 0$  a lo largo de la aproximación irreversible al equilibrio. La desigualdad (4.8) implica  $dS$  y  $dV$ , pues  $dw = -P dV$  sólo para trabajo  $P$ - $V$ . Para introducir  $dT$  en (4.8), se suma y resta  $S dT$  a la derecha. Advierta que  $S dT$  tiene las dimensiones de entropía por temperatura, las mismas dimensiones que el término  $T dS$  que aparece en (4.8), por lo que es posible sumar y restar  $S dT$ . Se tiene

$$dU \leq T dS + S dT - S dT + dw \quad (4.9)$$

La relación diferencial  $d(uv) = u dv + v du$  [ecuación (1.28)] produce  $d(TS) = T dS + S dT$ , y la ecuación (4.9) se convierte en

$$dU \leq d(TS) - S dT + dw \quad (4.10)$$

La relación  $d(u + v) = du + dv$  [ecuación (1.28)] produce  $dU - d(TS) = d(U - TS)$ , y (4.10) se vuelve

$$d(U - TS) \leq -S dT + dw \quad (4.11)$$

Si el sistema puede hacer sólo trabajo  $P$ - $V$ , entonces  $dw = -P dV$  (se usa  $dw_{\text{rev}}$  porque se supone un equilibrio mecánico). Entonces,

$$d(U - TS) \leq -S dT - P dV \quad (4.12)$$

Con  $T$  y  $V$  constantes se tiene  $dT = 0 = dV$  y (4.12) se convierte en

$$d(U - TS) \leq 0 \quad \begin{array}{l} T \text{ y } V \text{ const., sist. cerrado en equilibrio} \\ \text{térm. y mecán., sólo trabajo } P\text{-}V \end{array} \quad (4.13)$$

donde el signo de igualdad se cumple en el equilibrio material.

Por tanto, para un sistema cerrado que se mantiene con  $T$  y  $V$  constantes, la función de estado  $U - TS$  disminuye de manera continua durante los procesos espontáneos e irreversibles de reacción química y transporte de materia entre fases hasta que se alcanza el equilibrio material. En el equilibrio material,  $d(U - TS)$  es igual a 0, y  $U - TS$  ha alcanzado un mínimo. Cualquier cambio espontáneo con  $T$  y  $V$  constantes más allá del equilibrio (en cualquier dirección) significaría un aumento en  $U - TS$ , lo cual, al trabajar hacia atrás a través de las ecuaciones anteriores (4.13) a (4.3), significaría una disminución en  $S_{\text{univ}} = S_{\text{sist}} + S_{\text{alr}}$ . Esta disminución violaría la

segunda ley. La aproximación al equilibrio material y el logro del mismo es una consecuencia de la segunda ley.

La condición para el equilibrio material en un sistema cerrado capaz de hacer sólo trabajo  $P$ - $V$  y mantenido a  $T$  y  $V$  constantes es la reducción al mínimo de la función de estado del sistema  $U - TS$ . Esta función de estado recibe el nombre de **energía libre de Helmholtz**, **energía de Helmholtz**, **función de Helmholtz** o **función trabajo**, y se simboliza con  $A$ :

$$A \equiv U - TS \quad (4.14)^*$$

Ahora considere el equilibrio material para condiciones de  $T$  y  $P$  constantes,  $dP = 0$ ,  $dT = 0$ . Para introducir  $dP$  y  $dT$  en (4.8) con  $dw = -P dV$ , se suma y resta  $S dT$  y  $V dP$ :

$$\begin{aligned} dU &\leq T dS + S dT - S dT - P dV + V dP - V dP \\ dU &\leq d(TS) - S dT - d(PV) + V dP \\ d(U + PV - TS) &\leq -S dT + V dP \\ d(H - TS) &\leq -S dT + V dP \end{aligned} \quad (4.15)$$

Por tanto, para un cambio material con  $T$  y  $P$  constantes en un sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico, y capaz de hacer sólo trabajo  $P$ - $V$ , se tiene

$$d(H - TS) \leq 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (4.16)$$

donde el signo de igualdad se cumple en equilibrio material.

Así, la función de estado  $H - TS$  disminuye de manera continua durante los cambios materiales con  $T$  y  $P$  constantes hasta alcanzar el equilibrio. La condición para el equilibrio material con  $T$  y  $P$  constantes en un sistema cerrado que sólo hace trabajo  $P$ - $V$  es la reducción al mínimo de la función de estado del sistema  $H - TS$ . Esta función de estado recibe el nombre de **función de Gibbs**, **energía de Gibbs** o **energía libre de Gibbs**, y se simboliza con  $G$ :

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \quad (4.17)^*$$

$G$  disminuye durante la aproximación al equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes, y alcanza un mínimo en el equilibrio (figura 4.2). Cuando  $G$  del sistema disminuye con  $T$  y  $P$  constantes,  $S_{\text{univ}}$  aumenta (véase la ecuación (4.21)). Como  $U$ ,  $V$  y  $S$  son extensivas,  $G$  es extensiva.

Tanto  $A$  como  $G$  tienen unidades de energía (J o cal). Sin embargo, no son energías en el sentido de conservarse.  $G_{\text{sist}} + G_{\text{alr}}$  no necesitan ser constantes en un proceso, ni  $A_{\text{sist}} + A_{\text{alr}}$  necesita permanecer constante. Observe que  $A$  y  $G$  se definen para cualquier sistema al cual puedan asignársele valores significativos de  $U$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $V$ , no sólo para sistemas que se mantienen con  $T$  y  $V$  constantes o  $T$  y  $P$  constantes.

En resumen, se mostró que:

**En un sistema cerrado capaz de hacer sólo trabajo  $P$ - $V$ , la condición de equilibrio material con  $T$  y  $V$  constantes es la reducción al mínimo de la energía de Helmholtz  $A$ , y la condición de equilibrio material con  $T$  y  $P$  constantes es la reducción al mínimo de la energía de Gibbs  $G$ :**

$$dA = 0 \quad \text{en equilib., } T, V \text{ const.} \quad (4.18)^*$$

$$dG = 0 \quad \text{en equilib., } T, P \text{ const.} \quad (4.19)^*$$

donde  $dG$  es el cambio infinitesimal en  $G$  debido a una cantidad infinitesimal de reacción química o de cambio de fase con  $T$  y  $P$  constantes.

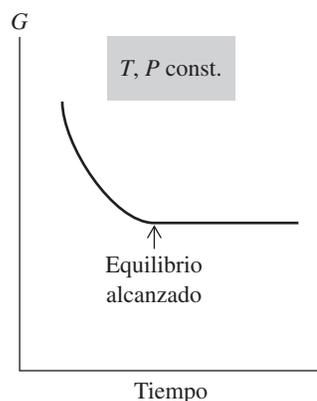
### EJEMPLO 4.1 $\Delta G$ y $\Delta A$ para un cambio de fase

Calcule  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para la vaporización de 1.00 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  a 1.00 atm y  $100^\circ\text{C}$ . Emplee los datos del problema 2.49.

Se tiene  $G \equiv H - TS$ . En este proceso,  $T$  es constante y  $\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - TS_2 - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T \Delta S$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad T \text{ const.} \quad (4.20)$$

El proceso es reversible e isotérmico, por lo que  $dS = dq/T$  y  $\Delta S = q/T$  [ecuación (3.24)]. Como  $P$  es constante y sólo se hace trabajo  $P$ - $V$ , se tiene  $\Delta H = q_p = q$ . Por tanto,



**Figura 4.2**

En un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ , la energía de Gibbs se reduce al mínimo si el equilibrio se alcanza en condiciones de  $T$  y  $P$  constantes.

(4.20) produce  $\Delta G = q - T(q/T) = 0$ . El resultado  $\Delta G = 0$  tiene sentido porque un proceso reversible (de equilibrio) en un sistema con  $T$  y  $P$  constantes tiene  $dG = 0$  [ecuación (4.19)].

De  $A \equiv U - TS$  se obtiene  $\Delta A = \Delta U - T \Delta S$  con  $T$  constante. El uso de  $\Delta U = q + w$  y  $\Delta S = q/T$  produce  $\Delta A = q + w - q = w$ . El trabajo es trabajo  $P$ - $V$  reversible con presión constante, por lo que  $w = -\int_1^2 P dV = -P \Delta V$ . De la densidad a  $100^\circ\text{C}$  en el problema 2.49, el volumen molar de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $100^\circ\text{C}$  es  $18.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Se puede estimar con precisión  $V_m$  del gas a partir de la ley de gas ideal:  $V_m = RT/P = 30.6 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Por tanto,  $\Delta V = 30.6 \times 10^3 \text{ cm}^3$  y

$$w = (-30.6 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ atm})(8.314 \text{ J})/(82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = -3.10 \text{ kJ} = \Delta A$$

### Ejercicio

Encuentre  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para la congelación de 1.00 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm. Use los datos del problema 2.49. (Respuesta: 0. - 0.16<sub>5</sub> J.)

¿Cuál es la relación entre la condición de equilibrio de la reducción al mínimo de  $G$  con  $T$  y  $P$  constantes y la condición de equilibrio de la maximización de  $S_{\text{univ}}$ ? Considere un sistema en equilibrio mecánico y térmico que experimenta una reacción química o cambio de fase irreversibles con  $T$  y  $P$  constantes. Como los alrededores se someten a un proceso isotérmico reversible,  $\Delta S_{\text{alr}} = q_{\text{alr}}/T = -q_{\text{sist}}/T$ . Como  $P$  es constante,  $q_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}}$  y  $\Delta S_{\text{alr}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$ . Se tiene  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{alr}} + \Delta S_{\text{sist}}$  y

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= -\Delta H_{\text{sist}}/T + \Delta S_{\text{sist}} = -(\Delta H_{\text{sist}} - T \Delta S_{\text{sist}})/T = -\Delta G_{\text{sist}}/T \\ \Delta S_{\text{univ}} &= -\Delta G_{\text{sist}}/T \quad \text{sist. cerrado, } T \text{ y } P \text{ const., sólo trabajo } P\text{-}V \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde se usó (4.20). La disminución en  $G_{\text{sist}}$  cuando el sistema avanza al equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes corresponde a un aumento proporcional en  $S_{\text{univ}}$ . La ocurrencia de una reacción se favorece al tener  $\Delta S_{\text{sist}}$  positiva y  $\Delta S_{\text{alr}}$  positiva. Al tener  $\Delta H_{\text{sist}}$  negativa (una reacción exotérmica) se favorece la ocurrencia de la reacción porque el calor transferido a los alrededores aumenta la entropía de los mismos ( $\Delta S_{\text{alr}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$ ).

Los nombres “función trabajo” y “energía libre de Gibbs” surgen de lo siguiente. Elimínese la restricción de que sólo se efectúa trabajo  $P$ - $V$ . De (4.11) se tiene que para un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico  $dA \leq -S dT + dw$ . En un proceso con temperatura constante en este tipo de sistema,  $dA \leq dw$ . Para un proceso isotérmico finito,  $\Delta A \leq w$ . La convención es que  $w$  es el trabajo hecho sobre el sistema. El trabajo  $w_{\text{por}}$  hecho por el sistema sobre sus alrededores es  $w_{\text{por}} = -w$ , y  $\Delta A \leq -w_{\text{por}}$  para un proceso isotérmico. La multiplicación de una desigualdad por  $-1$  invierte la dirección de la desigualdad; por tanto,

$$w_{\text{por}} \leq -\Delta A \quad T \text{ const., sist. cerrado} \quad (4.22)$$

El término “función trabajo” (*Arbeitsfunktion*) para  $A$  proviene de (4.22). El trabajo hecho por el sistema en un proceso isotérmico es menor o igual al negativo del cambio en la función de estado  $A$ . El signo de igualdad en (4.22) se cumple para un proceso reversible. Además,  $-\Delta A$  es una cantidad fija para un cambio de estado dado. En consecuencia, la máxima salida de trabajo producida por un sistema cerrado en un proceso isotérmico entre dos estados dados se obtiene cuando el proceso se realiza de manera reversible.

Advierta que el trabajo  $w_{\text{por}}$  hecho por un sistema puede ser mayor o menor que  $-\Delta U$ , la disminución de energía interna del sistema. Para todo proceso en un sistema cerrado,  $w_{\text{por}} = -\Delta U + q$ . El calor  $q$  que fluye hacia el sistema es la fuente de energía que permite que  $w_{\text{por}}$  difiera de  $-\Delta U$ . Recuerde el ciclo de Carnot, donde  $\Delta U = 0$  y  $w_{\text{por}} > 0$ .

Considere ahora  $G$ . De  $G = A + PV$ , se tiene  $dG = dA + P dV + V dP$ , y el uso de (4.11) para  $dA$  produce  $dG \leq -S dT + dw + P dV + V dP$  para un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico. En un proceso con  $T$  y  $P$  constantes en este tipo de sistema

$$dG \leq dw + P dV \quad T \text{ y } P \text{ const., sist. cerrado} \quad (4.23)$$

Dividamos el trabajo en trabajo  $P$ - $V$  y trabajo no  $P$ - $V$   $w_{\text{no } P-V}$ . (El tipo más común de  $w_{\text{no } P-V}$  es el trabajo eléctrico.) Si el trabajo  $P$ - $V$  se efectúa de una manera mecánicamente reversible, entonces  $dw = -P dV + dw_{\text{no } P-V}$ ; la ecuación (4.23) se convierte en  $dG \leq dw_{\text{no } P-V}$  o  $\Delta G \leq w_{\text{no } P-V} = -w_{\text{por, no } P-V}$ . Por tanto,

$$\Delta G \leq w_{\text{no } P-V} \quad \text{y} \quad w_{\text{por, no } P-V} \leq -\Delta G \quad T \text{ y } P \text{ const., sist. cerrado} \quad (4.24)$$

En un cambio reversible, el signo de la igualdad se cumple y  $w_{\text{por, no } P-V} = -\Delta G$ . En muchos casos (por ejemplo, una batería o un organismo vivo), el trabajo de expansión  $P$ - $V$  no es trabajo útil, pero  $w_{\text{por, no } P-V}$  es la salida de trabajo útil. La cantidad  $-\Delta G$  es igual a la salida de trabajo de no expansión  $w_{\text{por, no } P-V}$  máxima posible realizada por un sistema en un proceso con  $T$  y  $P$  constantes. De aquí proviene el término “energía libre”. (Desde luego, en un sistema con sólo trabajo  $P$ - $V$ ,  $dw_{\text{por, no } P-V} = 0$  y  $dG = 0$  para un proceso reversible, isotérmico e isobárico.) Ejemplos de trabajo de no expansión en sistemas biológicos son el trabajo de contracción muscular y de transmisión de impulsos nerviosos (sección 13.15).

### Resumen

La maximización de  $S_{\text{univ}}$  lleva a las siguientes condiciones de equilibrio. Cuando un sistema cerrado capaz sólo de trabajo  $P$ - $V$  se mantiene a  $T$  y  $V$  constantes, la condición para el equilibrio material (que significa equilibrio de fase y equilibrio de reacción) es que la función de Helmholtz  $A$  (definida por  $A \equiv U - TS$ ) se reduzca al mínimo. Cuando este tipo de sistema se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes, la condición de equilibrio material es la reducción al mínimo de la función de Gibbs  $G \equiv H - TS$ .

## 4.4 RELACIONES TERMODINÁMICAS PARA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO

La última sección introdujo dos nuevas funciones de estado termodinámicas,  $A$  y  $G$ . Se aplicarán las condiciones (4.18) y (4.19) para el equilibrio material en la sección 4.6. Antes de hacerlo se investigarán las propiedades de  $A$  y  $G$ . De hecho, en esta sección se considerará la pregunta más amplia de las relaciones termodinámicas entre todas las funciones de estado en sistemas en equilibrio. Como un sistema experimenta un proceso reversible al pasar a través sólo de estados de equilibrio, se considerarán procesos reversibles en esta sección.

### Ecuaciones básicas

Todas las relaciones de funciones de estado termodinámicas se deducen de seis ecuaciones básicas. La primera ley para un sistema cerrado es  $dU = dq + dw$ . Si sólo es posible trabajo  $P$ - $V$ , y si el trabajo se efectúa reversiblemente, entonces  $dw = dw_{\text{rev}} = -P dV$ . En un proceso reversible, la relación  $dS = dq_{\text{rev}}/T$  [ecuación (3.20)] produce  $dq = dq_{\text{rev}} = T dS$ . Por tanto, en estas condiciones,  $dU = T dS - P dV$ . Ésta es la primera ecuación básica; combina la primera y segunda leyes. Las siguientes tres ecuaciones básicas son las definiciones de  $H$ ,  $A$  y  $G$  [ecuaciones (2.45), (4.14) y (4.17)]. Por último, se tienen las ecuaciones  $C_p$  y  $C_v$ ,  $C_v = dq_v/dT = (\partial U/\partial T)_v$  y  $C_p = dq_p/dT = (\partial H/\partial T)_p$  [ecuaciones (2.51) a (2.53)]. Las seis ecuaciones básicas son

$$dU = T dS - P dV \quad \text{sist. cerrado proc. rev., sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.25)^*$$

$$H \equiv U + PV \quad (4.26)^*$$

$$A \equiv U - TS \quad (4.27)^*$$

$$G \equiv H - TS \quad (4.28)^*$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{sist. cerrado en equilib., sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.29)^*$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{sist. cerrado en equilib., sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.30)^*$$

Las capacidades caloríficas  $C_v$  y  $C_p$  tienen otras expresiones que también son ecuaciones básicas. Considere un flujo reversible de calor acompañado por un cambio de temperatura  $dT$ . Por

definición,  $C_X = dq_X/dT$ , donde  $X$  es la variable ( $P$  o  $V$ ) mantenida constante. Pero  $dq_{\text{rev}} = T dS$ , y se tiene  $C_X = T dS/dT$ , donde  $dS/dT$  es para  $X$  constantes. Al igualar  $X$  a  $V$  y  $P$ , se tiene

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{sist. cerrado en equilib.} \quad (4.31)^*$$

Las capacidades caloríficas  $C_P$  y  $C_V$  son propiedades clave porque permiten encontrar las tasas de cambio de  $U$ ,  $H$  y  $S$  respecto de la temperatura [ecuaciones (4.29) a (4.31)].

La relación  $dU = T dS - P dV$  en (4.25) se aplica a un proceso reversible en un sistema cerrado. Consideremos procesos que cambian la composición del sistema. Hay dos formas para cambiar la composición. Primero, se puede agregar o quitar una o más sustancias. Sin embargo, el requerimiento de un sistema cerrado ( $dU \neq dq + dw$  para un sistema abierto) excluye la adición o remoción de materia. Segundo, la composición puede cambiar por reacciones químicas o por transporte de materia de una fase a otra en el sistema. La manera usual de efectuar una reacción química es mezclar los compuestos químicos y permitir que alcancen el equilibrio. Esta reacción química espontánea es irreversible, pues el sistema pasa por estados de no equilibrio. El requerimiento de reversibilidad ( $dq \neq T dS$  para un cambio químico irreversible) descarta una reacción química como se lleva a cabo de manera común. De igual modo, si se ponen varias fases juntas y se permite que alcancen el equilibrio, se tiene un cambio de composición irreversible. Por ejemplo, si se lanza un puñado de sal al agua, el proceso de solución pasa por estados de no equilibrio y es irreversible. La ecuación  $dU = T dS - P dV$  no se aplica a este tipo de cambios de composición irreversible en un sistema cerrado.

Es posible, si se desea, efectuar un cambio de composición de manera reversible en un sistema cerrado. Si se empieza con un sistema que está en un principio en equilibrio material y se varía de manera reversible la temperatura o presión, por lo general se obtiene un corrimiento en la posición de equilibrio, y este corrimiento es reversible. Por ejemplo, si se tiene una mezcla en equilibrio de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  (junto con un catalizador), y se varía lenta y reversiblemente  $T$  o  $P$ , se corre la posición de equilibrio de la reacción química. Este cambio de composición es reversible, pues el sistema cerrado pasa sólo a través de estados de equilibrio. Para tal cambio de composición reversible se aplica  $dU = T dS - P dV$ .

Esta sección trata sólo con procesos reversibles en sistemas cerrados. De manera más común, la composición del sistema es fija, pero las ecuaciones de esta sección se aplican también a procesos donde la composición del sistema cerrado cambia de manera reversible, cuando el sistema pasa sólo a través de estados de equilibrio.

### Las ecuaciones de Gibbs

Ahora se deducirán expresiones para  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$  que corresponden a  $dU = T dS - P dV$  [ecuación (4.25)] para  $dU$ . De  $H \equiv U + PV$  y  $dU = T dS - P dV$ , se tiene

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \\ &= (T dS - P dV) + P dV + V dP \\ dH &= T dS + V dP \end{aligned} \quad (4.32)$$

De igual manera,

$$\begin{aligned} dA &= d(U - TS) = dU - T dS - S dT = T dS - P dV - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV \\ dG &= d(H - TS) = dH - T dS - S dT = T dS + V dP - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dP \end{aligned}$$

donde se usó (4.32).

Se agrupan las expresiones para  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$ , y se tiene

$$\left. \begin{aligned} dU &= T dS - P dV & (4.33)^* \\ dH &= T dS + V dP & (4.34) \\ dA &= -S dT - P dV & (4.35) \\ dG &= -S dT + V dP & (4.36)^* \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{sist. cerrado, proc. rev.,} \\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V \end{array}$$

Éstas son las **ecuaciones de Gibbs**. La primera se escribe a partir de la primera ley  $dU = dq + dw$  y el conocimiento de las expresiones para  $dw_{\text{rev}}$  y  $dq_{\text{rev}}$ . Las otras tres se deducen de inmediato de la primera mediante las definiciones de  $H$ ,  $A$  y  $G$ . Así, no necesitan memorizarse. Sin embargo, la expresión para  $dG$  es tan común que se ahorra tiempo al memorizarla.

La ecuación de Gibbs  $dU = T dS - P dV$  implica que  $U$  se considera una función de las variables  $S$  y  $V$ . De  $U = U(S, V)$  se tiene [ecuación (1.30)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Como  $dS$  y  $dV$  son arbitrarias e independientes entre sí, la comparación de esta ecuación con  $dU = T dS - P dV$  produce

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (4.37)$$

Una manera rápida de obtener estas dos ecuaciones es poner primero  $dV = 0$  en  $dU = T dS - P dV$  para obtener  $(\partial U/\partial S)_V = T$  y después poner  $dS = 0$  en  $dU = T dS - P dV$  para producir  $(\partial U/\partial V)_S = -P$ . [Advierta de la primera ecuación en (4.37) que un aumento en la energía interna con volumen constante siempre incrementará la entropía.] Las otras tres ecuaciones de Gibbs (4.34) a (4.36) dan de manera similar  $(\partial H/\partial S)_P = T$ ,  $(\partial H/\partial P)_S = V$ ,  $(\partial A/\partial T)_V = -S$ ,  $(\partial A/\partial V)_T = -P$ , y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (4.38)$$

La meta es ser capaces de expresar cualquier propiedad termodinámica de un sistema en equilibrio en términos de cantidades que se midan con facilidad. *El poder de la termodinámica es que permite expresar propiedades difíciles de medir en términos de propiedades que se miden con facilidad.* Las propiedades más comunes que se miden con facilidad para este fin son [ecuaciones (1.43) y (1.44)]

$$C_p(T, P), \quad \alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (4.39)^*$$

Como son funciones de estado, son funciones de  $T$ ,  $P$  y de la composición. Se consideran sobre todo sistemas de composición constante, por lo que se omite la dependencia de la composición. Advierta que  $\alpha$  y  $\kappa$  se encuentran a partir de la ecuación de estado  $V = V(T, P)$ , si se conoce.

### Relación de reciprocidad de Euler

Para relacionar una propiedad deseada con  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa$  se usan las ecuaciones básicas (4.25) a (4.31) e identidades matemáticas de derivadas parciales. Antes de proceder se necesitará otra identidad de derivadas parciales. Si  $z$  es una función de  $x$  y  $y$ , entonces [ecuación (1.30)]

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \equiv M dx + N dy \quad (4.40)$$

donde se definieron las funciones  $M$  y  $N$  como

$$M \equiv (\partial z/\partial x)_y, \quad N \equiv (\partial z/\partial y)_x \quad (4.41)$$

De la ecuación (1.36), el orden de la diferenciación parcial no importa:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) \quad (4.42)$$

Por tanto, las ecuaciones (4.40) a (4.42) producen

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \text{si} \quad dz = M dx + N dy \quad (4.43)^*$$

La ecuación (4.43) es la **relación de reciprocidad de Euler**. Como  $M$  aparece frente a  $dx$  en la expresión para  $dz$ ,  $M$  es  $(\partial z/\partial x)_y$ , y como se desea igualar las segundas derivadas parciales mezcladas, se toma  $(\partial M/\partial y)_x$ .

### Las relaciones de Maxwell

La ecuación de Gibbs (4.33) para  $dU$  es

$$dU = T dS - P dV = M dx + N dy \quad \text{donde} \quad M \equiv T, N \equiv -P, x \equiv S, y \equiv V$$

La relación de Euler  $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$  produce

$$(\partial T/\partial V)_S = [\partial(-P)/\partial S]_V = -(\partial P/\partial S)_V$$

La aplicación de la relación de Euler a las otras tres ecuaciones de Gibbs da otras tres relaciones termodinámicas. Se encuentra (problema 4.5)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (4.44)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.45)$$

Estas son las **relaciones de Maxwell** (en honor a James Clerk Maxwell, uno de los más grandes físicos del siglo XIX). Las primeras dos relaciones de Maxwell se usan poco. Las últimas dos son en extremo valiosas, pues relacionan las variaciones isotérmicas de la entropía respecto de la presión y el volumen con propiedades mensurables.

Las ecuaciones en (4.45) son ejemplos de las poderosas y notables relaciones que la termodinámica proporciona. Suponga que se desea conocer el efecto de un cambio de presión isotérmico en la entropía de un sistema. No se puede tomar del almacén un medidor de entropía para medir  $S$  a medida que  $P$  cambia. Sin embargo, la relación  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$  en (4.45) indica que todo lo que hay que hacer es medir la tasa de cambio del volumen del sistema con la temperatura a  $P$  constante, y esta simple medición permite calcular la tasa de cambio de la entropía del sistema respecto de la presión con  $T$  constante.

### Dependencias de las funciones de estado de $T$ , $P$ y $V$

Ahora se encontrará la dependencia de  $U$ ,  $H$ ,  $S$  y  $G$  respecto de las variables del sistema. Las variables independientes más comunes son  $T$  y  $P$ . Se relacionarán las variaciones de temperatura y presión de  $H$ ,  $S$  y  $G$  con las propiedades directamente mensurables  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa$ . Para  $U$ , la cantidad  $(\partial U/\partial V)_T$  ocurre más a menudo que  $(\partial U/\partial P)_T$ , por lo que se encontrarán las variaciones de  $U$  con la temperatura y el volumen.

### Dependencia de $U$ del volumen

Se desea  $(\partial U/\partial V)_T$ , la cual se analizó al final de la sección 2.6. La ecuación de Gibbs (4.33) produce  $dU = T dS - P dV$ . La derivada parcial  $(\partial U/\partial V)_T$  corresponde a un proceso isotérmico. En un proceso isotérmico, la ecuación  $dU = T dS - P dV$  se convierte en

$$dU_T = T dS_T - P dV_T \quad (4.46)$$

donde el subíndice  $T$  indica que los cambios infinitesimales  $dU$ ,  $dS$  y  $dV$  son para un proceso con  $T$  constante. Como se desea  $(\partial U/\partial V)_T$  se divide (4.46) entre  $dV_T$ , el cambio de volumen infinitesimal con  $T$  constante, para obtener

$$\frac{dU_T}{dV_T} = T \frac{dS_T}{dV_T} - P$$

De la definición de derivada parcial, la cantidad  $dU_T/dV_T$  es la derivada parcial  $(\partial U/\partial V)_T$ , y se tiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

La aplicación de la relación de reciprocidad de Euler (4.43) a la ecuación de Gibbs  $dA = S dT - P dV$  [ecuación (4.35)] da la relación de Maxwell  $(\partial S/\partial P)_T = (\partial P/\partial T)_V$  [ecuación (4.45)].

Por tanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\alpha T}{\kappa} - P \quad (4.47)$$

donde se usó  $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa$  [ecuación (1.45)]. La ecuación (4.47) es la expresión deseada para  $(\partial U/\partial V)_T$  en términos de propiedades que se miden con facilidad.

### Dependencia de $U$ de la temperatura

La ecuación básica (4.29) es la relación deseada:  $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ .

### Dependencia de $H$ de la temperatura

La ecuación básica (4.30) es la relación deseada:  $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ .

### Dependencia de $H$ de la presión

Se desea  $(\partial H/\partial P)_T$ . A partir de la ecuación de Gibbs  $dH = T dS + V dP$  [ecuación (4.34)], y al imponer la condición de  $T$  constante y dividir entre  $dP_T$ , se obtiene  $dH_T/dP_T = T dS_T/dP_T + V$  o

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

La aplicación de la relación de reciprocidad de Euler a  $dG = -S dT + V dP$  da  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$  [ecuación (4.45)]. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\alpha + V \quad (4.48)$$

### Dependencia de $S$ de la temperatura

La ecuación básica (4.31) para  $C_P$  es la relación deseada:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (4.49)$$

### Dependencia de $S$ de la presión

La relación de reciprocidad de Euler aplicada a la ecuación de Gibbs  $dG = -S dT + V dP$  produce

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \quad (4.50)$$

como ya se había observado en la ecuación (4.45).

### Dependencia de $G$ de la temperatura y la presión

En  $dG = -S dT + V dP$ , se fijó  $dP = 0$  para obtener  $(\partial G/\partial T)_P = -S$ . En  $dG = -S dT + V dP$  se estableció  $dT = 0$  para obtener  $(\partial G/\partial P)_T = V$ . Así [ecuación (4.38)],

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (4.51)$$

### Resumen de la determinación de la dependencia de las funciones de estado de $T$ , $P$ y $V$

Para encontrar  $(\partial/\partial P)_T$ ,  $(\partial/\partial V)_T$ ,  $(\partial/\partial T)_V$  o  $(\partial/\partial T)_P$  de  $U$ ,  $H$ ,  $A$  o  $G$  se empieza con la ecuación de Gibbs para  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  o  $dG$  [ecuaciones (4.33) a (4.36)], se impone la condición de  $T$ ,  $V$  o  $P$  constantes, se divide entre  $dP_T$ ,  $dV_T$ ,  $dT_V$  o  $dT_P$ , y, si es necesario, se usa una de las relaciones de Maxwell (4.45) o las relaciones de capacidad calorífica (4.31) para eliminar  $(\partial S/\partial V)_T$ ,  $(\partial S/\partial P)_T$ ,  $(\partial S/\partial T)_V$  o  $(\partial S/\partial T)_P$ . Para encontrar  $(\partial U/\partial T)_V$  y  $(\partial H/\partial T)_P$ , es más rápido escribir directamente las ecuaciones de  $C_V$  y  $C_P$  (4.29) y (4.30).

Al derivar identidades termodinámicas es útil recordar que las dependencias de  $S$  respecto de la temperatura [las derivadas  $(\partial S/\partial T)_P$  y  $(\partial S/\partial T)_V$ ] se relacionan con  $C_P$  y  $C_V$  [ecuación

(4.31)], y las dependencias de  $S$  respecto del volumen y la presión [las derivadas  $(\partial S/\partial P)_T$  y  $(\partial S/\partial V)_T$ ] están dadas por las relaciones de Maxwell (4.45). La ecuación (4.45) no necesita memorizarse, pues se encuentra con facilidad a partir de las ecuaciones de Gibbs para  $dA$  y  $dG$  con la relación de reciprocidad de Euler.

Como recordatorio, las ecuaciones de esta sección se aplican a un sistema cerrado de componentes fijos y también a sistemas cerrados donde la compensación cambia de modo reversible.

### Magnitudes de las dependencias de $U$ , $H$ , $S$ y $G$ de $T$ , $P$ y $V$

Se tiene que  $(\partial U_m/\partial T)_V = C_{V,m}$  y  $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$ . Las capacidades caloríficas  $C_{P,m}$  y  $C_{V,m}$  son siempre positivas y suelen no ser pequeñas. Por tanto,  $U_m$  y  $H_m$  aumentan rápidamente con el incremento de  $T$  (vea la figura 5.11). Una excepción es una  $T$  muy baja, pues  $C_{P,m}$  y  $C_{V,m}$  van a cero cuando  $T$  va al cero absoluto (secciones 2.11 y 5.7).

Con (4.47) y datos experimentales, se encuentra (como se ve después en esta sección) que  $(\partial U/\partial V)_T$  (que es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares) es cero para gases ideales, es pequeña para gases reales a presiones bajas y moderadas, es sustancial para gases a altas presiones y es muy grande para líquidos y sólidos.

Con (4.48) y datos experimentales habituales (problema 4.8), se encuentra que  $(\partial H_m/\partial P)_T$  es más bien pequeña para sólidos y líquidos. Se requieren presiones muy altas para producir cambios sustanciales en la energía interna y la entalpía de un sólido o líquido. Para gases ideales  $(\partial H_m/\partial P)_T = 0$  (problema 4.21), y para gases reales  $(\partial H_m/\partial P)_T$  es por lo general pequeña.

De  $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$  se concluye que la entropía  $S$  aumenta con rapidez cuando  $T$  crece (vea la figura 5.11).

Se tiene  $(\partial S_m/\partial P)_T = -\alpha V_m$ . Como se advirtió en la sección 1.7,  $\alpha$  es un poco más grande para gases que para fases condensadas. Además,  $V_m$  a temperaturas y presiones usuales es casi  $10^3$  veces más grande para gases que para líquidos y sólidos. Así, la variación en la entropía con la presión es pequeña para líquidos y sólidos pero es sustancial para gases. Como  $\alpha$  es positiva para gases, la entropía de un gas disminuye con rapidez cuando aumenta la presión (y el volumen se reduce); recuerde la ecuación (3.30) para gases ideales.

Para  $G$ , se tiene  $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$ . Para sólidos y líquidos, el volumen molar es relativamente pequeño, de modo que  $G_m$  para fases condensadas es más bien insensible a cambios moderados en la presión, lo que se usará con frecuencia. En gases,  $V_m$  es grande y  $G_m$  aumenta con rapidez cuando  $P$  crece (debido sobre todo a la reducción en  $S$  cuando  $P$  aumenta).

También se tiene  $(\partial G/\partial T)_P = -S$ . Sin embargo, la termodinámica no define entropías absolutas, sólo diferencias de entropía. La entropía  $S$  tiene una constante aditiva arbitraria. Así,  $(\partial G/\partial T)_P$  no tiene significado físico en termodinámica, y es imposible medir  $(\partial G/\partial T)_P$  de un sistema. Sin embargo, de  $(\partial G/\partial T)_P = -S$  se deduce  $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$ . Esta ecuación tiene significado físico.

En resumen: En *sólidos* y *líquidos*, los cambios de temperatura suelen tener efectos significativos en las propiedades termodinámicas, pero los efectos de presión son pequeños a menos que estén implicados cambios de presión muy grandes. En *gases* no a alta presión, los cambios de temperatura suelen tener efectos significativos en las propiedades termodinámicas, y los cambios de presión tienen efectos considerables en las propiedades que implican entropía (por ejemplo,  $S$ ,  $A$ ,  $G$ ), pero casi siempre sólo tienen efectos ligeros en propiedades que no implican  $S$  (por ejemplo,  $U$ ,  $H$ ,  $C_P$ ).

### Coefficiente de Joule-Thomson

Ahora se expresan algunas propiedades termodinámicas más en términos de cantidades que se miden con facilidad. Se empieza con el coeficiente de Joule-Thomson  $\mu_{JT} \equiv (\partial T/\partial P)_H$ . La ecuación (2.65) produce  $\mu_{JT} = -(\partial H/\partial P)_T/C_P$ . La sustitución de (4.48) en  $(\partial H/\partial P)_T$  da

$$\mu_{JT} = (1/C_P)[T(\partial V/\partial T)_P - V] = (V/C_P)(\alpha T - 1) \quad (4.52)$$

la cual relaciona  $\mu_{JT}$  con  $\alpha$  y  $C_P$ .

### Diferencia entre capacidades caloríficas

La ecuación (2.61) da  $C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P$ . La sustitución de  $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$  [ecuación (4.47)] da  $C_P - C_V = (\alpha T/\kappa)(\partial V/\partial T)_P$ . El uso de  $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$  da

$$C_p - C_v = TV\alpha^2/\kappa \quad (4.53)$$

En una fase condensada (líquido o sólido),  $C_p$  se mide con facilidad, aunque  $C_v$  es difícil de medir. La ecuación (4.53) proporciona una manera de calcular  $C_v$  a partir de la  $C_p$  medida.

Observe lo siguiente: 1) Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $C_p \rightarrow C_v$ . 2) Puede probarse que la compresibilidad  $\kappa$  siempre es positiva (Zemansky y Dittman, sección 14-9). En consecuencia,  $C_p \geq C_v$ . 3) Si  $\alpha = 0$ , entonces  $C_p = C_v$ . En agua líquida a 1 atm, el volumen molar alcanza un mínimo a 3.98°C (figura 1.5). Por consiguiente,  $(\partial V/\partial T)_P = 0$  y  $\alpha = 0$  para agua a esta temperatura. Así,  $C_p = C_v$  para agua a 1 atm y 3.98°C.

### EJEMPLO 4.2 $C_p - C_v$

Para agua a 30°C y 1 atm:  $\alpha = 3.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa = 4.52 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} = 4.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $C_{p,m} = 75.3 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $V_m = 18.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Encuentre  $C_{v,m}$  de agua a 30°C y 1 atm.

La división de (4.53) entre el número de moles de agua da  $C_{p,m} - C_{v,m} = TV_m\alpha^2/\kappa$ . Se encuentra que

$$\frac{TV_m\alpha^2}{\kappa} = \frac{(303 \text{ K})(18.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})(3.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{4.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}}$$

$$TV_m\alpha^2/\kappa = 1.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{v,m} = 74.2 \text{ J}/(\text{mol K}) \quad (4.54)$$

Para agua líquida a 1 atm y 30°C, hay poca diferencia entre  $C_{p,m}$  y  $C_{v,m}$ . Esto se debe al valor de  $\alpha$  tan pequeño de agua a 30°C;  $\alpha$  es cero a 4°C y es aún pequeño a 30°C.

#### Ejercicio

En agua a 95.0°C y 1 atm:  $\alpha = 7.232 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa = 4.81 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ,  $C_p = 4.210 \text{ J}/(\text{g K})$  y  $\rho = 0.96189 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Encuentre  $C_v$  para agua a 95.0°C y 1 atm. [Respuesta: 3.794 J/(g K).]

El uso de (4.53) y valores experimentales de  $C_{p,m}$  para encontrar  $C_{v,m}$  en sólidos y líquidos da los siguientes resultados a 25°C y 1 atm:

Sustancia	Cu(s)	NaCl(s)	I <sub>2</sub> (s)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	CS <sub>2</sub> (l)	CCl <sub>4</sub> (l)
$C_{v,m}/[\text{J}/(\text{mol K})]$	23.8	47.7	48	95	47	91
$C_{p,m}/[\text{J}/(\text{mol K})]$	24.4	50.5	54	136	76	132

$C_{p,m}$  y  $C_{v,m}$  suelen no diferir mucho en sólidos pero difieren de manera considerable en líquidos.

#### Gas ideal $(\partial U/\partial V)_T$

Un gas ideal obedece la ecuación de estado  $PV = nRT$ , mientras que un gas perfecto cumple tanto  $PV = nRT$  como  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Para un gas ideal,  $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$ , y la ecuación (4.47) produce  $(\partial U/\partial V)_T = nRT/V - P = P - P = 0$ .

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{gas ideal} \quad (4.55)$$

Se demostró que *todos los gases ideales son perfectos*, por lo que no hay distinción entre un gas ideal y un gas perfecto. A partir de ahora se eliminará el término “gas perfecto”.

#### $(\partial U/\partial V)_T$ de sólidos, líquidos y gases no ideales

La presión interna  $(\partial U/\partial V)_T$  es, como se advirtió en la sección 2.6, una medida de las interacciones intermoleculares en una sustancia. La relación  $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$  [ecuación (4.47)] permite encontrar  $(\partial U/\partial V)_T$  a partir de datos experimentales. En sólidos, los valores habituales  $\alpha = 10^{-4.5} \text{ K}^{-1}$  y  $\kappa = 10^{-5.5} \text{ atm}^{-1}$  (sección 1.7) dan a 25°C y 1 atm

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-4.5} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})(10^{5.5} \text{ atm}) - 1 \text{ atm} \approx 3 \text{ 000 atm} \approx 300 \text{ J/cm}^3$$

En líquidos, los valores habituales de  $\alpha$  y  $\kappa$  dan a 25°C y 1 atm

$$(\partial U/\partial V)_T \approx (10^{-3} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})(10^4 \text{ atm}) \approx 3 \text{ 000 atm} \approx 300 \text{ J/cm}^3$$

Los valores grandes de  $(\partial U/\partial V)_T$  indican intensas fuerzas intermoleculares en sólidos y líquidos.

### EJEMPLO 4.3 $(\partial U/\partial V)_T$ para un gas no ideal

Estime  $(\partial U/\partial V)_T$  para gas  $\text{N}_2$  a 25°C y 1 atm con la ecuación de Van der Waals (use las constantes de Van der Waals que se presentan en la sección 8.4).

La ecuación de Van der Waals (1.39) es

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad (4.56)$$

Se tiene  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$  [ecuación (4.47)]. Al despejar  $P$  en la ecuación de Van der Waals y tomar  $(\partial/\partial T)_V$  se tiene

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \quad (4.57)$$

De la sección 8.4,  $a = 1.35 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  para  $\text{N}_2$ . A 25°C y 1 atm, el gas es casi ideal y  $V/n$  se determina de  $PV = nRT$  con poco error. Se obtiene  $V/n = 24.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Así,

$$\begin{aligned} (\partial U/\partial V)_T &= (1.35 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)/(24.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol})^2 \\ &= (0.0022 \text{ atm})(8.314 \text{ J})/(82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 0.00023 \text{ J/cm}^3 \\ &= 0.23 \text{ J/L} \end{aligned} \quad (4.58)$$

La pequeñez de  $(\partial U/\partial V)_T$  indica la pequeñez de las fuerzas intermoleculares en el gas  $\text{N}_2$  a 25°C y 1 atm.

#### Ejercicio

Con la ecuación de Van der Waals y los datos de la sección 8.4 calcule  $(\partial U/\partial V)_T$  para  $\text{HCl}(g)$  a 25°C y 1 atm. ¿Por qué  $(\partial U/\partial V)_T$  es mayor para  $\text{HCl}(g)$  que para  $\text{N}_2(g)$ ? [Respuesta:  $0.0061 \text{ atm} = 0.62 \text{ J/L}$ .]

La  $U_{\text{intermol}}$  de un líquido es aproximadamente igual a  $-\Delta U$  de vaporización.

## 4.5 CÁLCULO DE CAMBIOS EN LAS FUNCIONES DE ESTADO

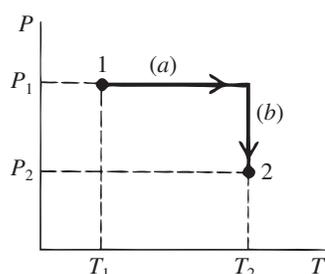
En la sección 2.9 vimos los cálculos de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en un proceso, y en la sección 3.4, el cálculo de  $\Delta S$ . Estos análisis fueron incompletos, pues no se tenían expresiones para  $(\partial U/\partial V)_T$ , para  $(\partial H/\partial P)_T$ , ni para  $(\partial S/\partial P)_T$  en el párrafo 8 de la sección 3.4. Ahora se tienen expresiones para estas cantidades. Si se conoce la variación de  $U$ ,  $H$  y  $S$  con  $T$ ,  $P$  y  $V$  es posible encontrar  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para un proceso arbitrario en un sistema cerrado de composición constante. También se considerará el cálculo de  $\Delta A$  y  $\Delta G$ .

### Cálculo de $\Delta S$

Suponga que un sistema cerrado de composición constante va del estado  $(P_1, T_1)$  al estado  $(P_2, T_2)$  mediante cualquier trayectoria, inclusive, tal vez, una irreversible. La entropía del sistema es una función de  $T$  y  $P$ ;  $S = S(T, P)$  y

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP \quad (4.59)$$

**Capítulo 4**  
Equilibrio material



**Figura 4.3**

Trayectoria para calcular  $\Delta S$  o  $\Delta H$ .

donde se usaron (4.49) y (4.50). La integración produce

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dP \quad (4.60)$$

Como  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $V$  dependen tanto de  $T$  como de  $P$ , son integrales de línea [a diferencia de la integral en la ecuación de  $\Delta S$  de gas perfecto (3.30)].

Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  es independiente de la trayectoria para conectar los estados 1 y 2. Una trayectoria conveniente (figura 4.3) es mantener primero  $P$  constante en  $P_1$  y cambiar  $T$  de  $T_1$  a  $T_2$ . Después  $T$  se mantiene constante en  $T_2$ , y  $P$  se cambia de  $P_1$  a  $P_2$ . En la etapa (a),  $dP = 0$ , y (4.60) da

$$\Delta S_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad P \text{ const.} = P_1 \quad (4.61)$$

Con  $P$  mantenida constante,  $C_p$  en (4.61) sólo depende de  $T$ , y se tiene una integral ordinaria, la cual se evalúa con facilidad si se sabe cómo varía  $C_p$  con  $T$ . En la etapa (b),  $dT = 0$ , y (4.60) produce

$$\Delta S_b = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \quad T \text{ const.} = T_2 \quad (4.62)$$

Con  $T$  mantenida constante,  $\alpha$  y  $V$  en (4.62) son funciones sólo de  $P$ , y la integral es una integral ordinaria.  $\Delta S$  para el proceso  $(P_1, T_1) \rightarrow (P_2, T_2)$  es igual a  $\Delta S_a + \Delta S_b$ .

Si el sistema experimenta una transición de fase en un proceso, se debe efectuar un tratamiento diferente para este cambio. Por ejemplo, para calcular  $\Delta S$  en el calentamiento de hielo a  $-5^\circ\text{C}$  y 1 atm hasta agua líquida a  $5^\circ\text{C}$  y 1 atm, se usa (4.61) para calcular el cambio de entropía para el calentamiento de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y para el calentamiento de agua de  $0$  a  $5^\circ\text{C}$ , pero también debe agregarse el cambio de entropía [ecuación (3.25)] para el proceso de fusión. Durante la fusión,  $C_p \equiv dq_p/dT$  es infinito, y no se aplica la ecuación (4.61).

### EJEMPLO 4.4 $\Delta S$ cuando cambian tanto $T$ como $P$

Calcule  $\Delta S$  cuando 2.00 moles de agua van de  $27^\circ\text{C}$  y 1 atm a  $37^\circ\text{C}$  y 40 atm. Use los datos del ejemplo 4.2 e ignore las variaciones de presión y temperatura de  $C_{p,m}$ ,  $\alpha$  y  $V_m$ .

La ecuación (4.61) produce  $\Delta S_a = \int_{300\text{ K}}^{310\text{ K}} (nC_{p,m}/T) dT$ , donde la integración es en  $P = P_1 = 1$  atm. Al ignorar la ligera dependencia de la temperatura de  $C_{p,m}$  se tiene

$$\Delta S_a = (2.00 \text{ mol})[75.3 \text{ J}/(\text{mol K})] \ln(310/300) = 4.94 \text{ J/K}$$

La ecuación (4.62) da  $\Delta S_b = - \int_{1\text{ atm}}^{40\text{ atm}} \alpha nV_m dP$ , donde la integración es en  $T = T_2 = 310$  K. Al ignorar las variaciones de presión en  $\alpha$  y  $V_m$ , y al suponer que sus valores de  $30^\circ\text{C}$  son cercanos a sus valores de  $37^\circ\text{C}$ , se tiene

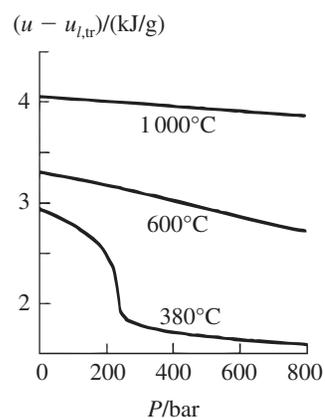
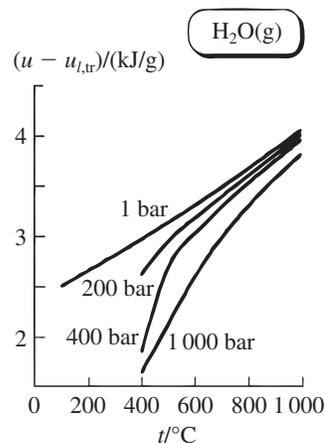
$$\begin{aligned} \Delta S_b &= -(0.000304 \text{ K}^{-1})(2.00 \text{ mol})(18.1 \text{ cm}^3/\text{mol})(39 \text{ atm}) \\ &= -0.43 \text{ cm}^3 \text{ atm/K} = -(0.43 \text{ cm}^3 \text{ atm/K})(8.314 \text{ J})/(82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) \\ &= -0.04 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 4.94 \text{ J/K} - 0.04 \text{ J/K} = 4.90 \text{ J/K}$$

Advierta la pequeñez del efecto de la presión.

### Ejercicio

Suponga que  $\text{H}_2\text{O}(l)$  va de  $29.0^\circ\text{C}$  y 1 atm a  $31.0^\circ\text{C}$  y presión  $P_2$ . ¿Qué valor de  $P_2$  haría  $\Delta S = 0$  para este proceso? Indique cualquier aproximación que realice. (Respuesta:  $8.9 \times 10^2$  atm.)



**Figura 4.4**

Energía interna específica de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  contra  $T$  y contra  $P$ .

**Cálculo de  $\Delta H$  y  $\Delta U$** 

El uso de las ecuaciones (4.30) y (4.48) en  $dH = (\partial H/\partial T)_P dT + (\partial H/\partial P)_T dP$  seguido de la integración produce

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dP \quad (4.63)$$

Las integrales de línea en (4.63) se evalúan con facilidad con la trayectoria de la figura 4.3. Como es usual, los cambios de fase deben considerarse por separado.  $\Delta H$  para un cambio de fase a presión constante es igual al calor de transición.

$\Delta U$  se determina con facilidad a partir de  $\Delta H$  mediante  $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$ . Asimismo, es posible escribir una ecuación para  $\Delta U$  similar a (4.63) ya sea con  $T$  y  $V$  o con  $T$  y  $P$  como variables.

Las figuras 4.4 y 4.5 grafican  $u - u_{tr,l}$  y  $s - s_{tr,l}$  para  $H_2O(g)$  contra  $T$  y  $P$ , donde  $u_{tr,l}$  y  $s_{tr,l}$  son la energía interna específica y la entropía específica de agua líquida en el punto triple (sección 1.5), y  $u \equiv U/m$ ,  $s \equiv S/m$ , donde  $m$  es la masa. Los puntos en estas curvas se calculan con las ecuaciones (4.60) y (4.63), y  $\Delta u$  y  $\Delta s$  de la vaporización del agua.

**Cálculo de  $\Delta G$  y  $\Delta A$** 

De  $G \equiv H - TS$  y la ecuación que sigue (2.48), se tiene  $G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_1 \Delta S - S_1 \Delta T - \Delta S \Delta T$ . Sin embargo, la termodinámica no define entropías si no que sólo da *cambios* de entropía. Así,  $S_1$  no está definida en la expresión para  $\Delta G$ . Por tanto,  $\Delta G$  no está definida a menos que  $\Delta T = 0$ . En un proceso *isotérmico*, la definición  $G = H - TS$  produce [ecuación (4.20)]

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad T \text{ const.} \quad (4.64)$$

Así,  $\Delta G$  está definida en un proceso isotérmico. Para calcular  $\Delta G$  en un proceso isotérmico primero se calcula  $\Delta H$  y  $\Delta S$  (secciones 2.9, 3.4 y 4.5) y luego se usa (4.64). De otra manera,  $\Delta G$  en un proceso isotérmico que no implica un cambio de composición irreversible se determina de  $(\partial G/\partial P)_T = V$  [ecuación (4.51)] como

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad T \text{ const.} \quad (4.65)$$

Un caso especial es  $\Delta G$  para un proceso reversible a  $T$  y  $P$  constantes en un sistema sólo con trabajo  $P$ - $V$ . Aquí,  $\Delta H = q$  y  $\Delta S = q/T$ . La ecuación (4.64) da

$$\Delta G = 0 \quad \text{proc. rev. a } T \text{ y } P \text{ const., } n_i \text{ fija, sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.66)$$

Un ejemplo importante es un cambio de fase reversible. Por ejemplo,  $\Delta G = 0$  para la fusión de hielo o la congelación de agua a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm (pero  $\Delta G \neq 0$  para el congelamiento de agua superenfriada a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm). La ecuación (4.66) no es una sorpresa, pues la condición de equilibrio en un sistema cerrado (sólo trabajo  $P$ - $V$ ) mantenido a  $T$  y  $P$  constantes es la reducción al mínimo de  $G$  ( $dG = 0$ ).

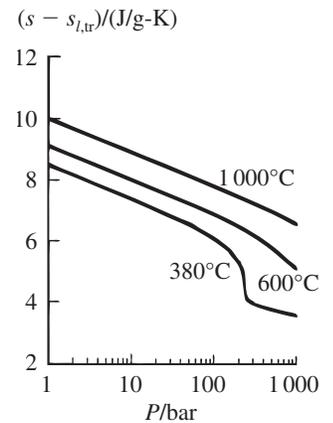
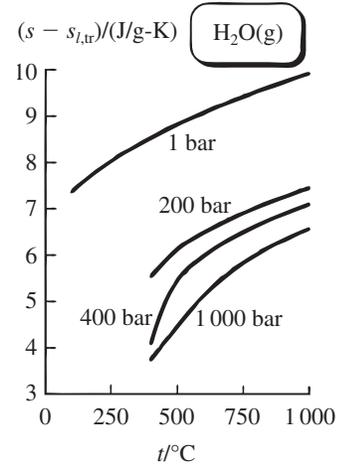
Como con  $\Delta G$ , interesa  $\Delta A$  sólo para procesos con  $\Delta T = 0$ , pues  $\Delta A$  no está definida si  $T$  cambia. Se usa  $\Delta A = \Delta U - T \Delta S$  o  $\Delta A = -\int_1^2 P dV$  para encontrar  $\Delta A$  en un proceso isotérmico.

**4.6 POTENCIALES QUÍMICOS Y EQUILIBRIO MATERIAL**

La ecuación básica  $dU = T dS - P dV$  y las ecuaciones relacionadas (4.34) a (4.36) para  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$  no aplican cuando la composición cambia debido a un intercambio de materia con los alrededores, a una reacción química irreversible o al transporte de materia entre fases irreversible dentro del sistema. Ahora se desarrollarán ecuaciones que se cumplen durante este tipo de procesos.

**Las ecuaciones de Gibbs para sistemas en no equilibrio**

Considere un sistema de una fase en equilibrio térmico y mecánico pero no necesariamente en equilibrio material. Como hay equilibrio térmico y mecánico,  $T$  y  $P$  tienen valores bien definidos

**Figura 4.5**

Entropía específica de  $H_2O(g)$  contra  $T$  y contra  $P$ .

y el estado termodinámico del sistema se define por medio de los valores de  $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$ , donde las  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) son los números de moles de las  $k$  componentes del sistema de una fase. Cada función de estado  $U, H, A$  y  $G$  se expresa como función de  $T, P$  y las  $n_i$ .

En cualquier instante durante un proceso químico en el sistema, la energía de Gibbs es

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_k) \quad (4.67)$$

Considere que  $T, P$  y las  $n_i$  cambian en cantidades infinitesimales  $dT, dP, dn_1, \dots, dn_k$  como resultado de una reacción química irreversible o un transporte de materia irreversible hacia el sistema. Se desea  $dG$  para este proceso infinitesimal. Como  $G$  es una función de estado, debe reemplazarse el cambio irreversible real por un cambio reversible y calcular  $dG$  para el cambio reversible. Imagine que se usa un anticatalizador para “congelar” cualquier reacción química en el sistema. Después se añaden reversiblemente  $dn_1$  moles de la sustancia 1,  $dn_2$  moles de la sustancia 2, etc., y se cambia de manera reversible  $T$  y  $P$  en las cantidades  $dT$  y  $dP$ .

Para agregar la sustancia 1 a un sistema de manera reversible, se usa una membrana rígida permeable sólo a la sustancia 1. Si la sustancia pura 1 está a un lado de la membrana y el sistema está al otro lado, se ajusta la presión de la sustancia pura 1 de manera que no haya tendencia para que el componente 1 fluya entre el sistema y los alrededores. Un cambio infinitesimal en la presión de la sustancia pura 1 cambia entonces reversiblemente  $n_1$  en el sistema.

La diferencial total de (4.67) es

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} dn_k \quad (4.68)$$

donde se usaron las siguientes convenciones: el subíndice  $n_i$  en una derivada parcial significa que todos los números de moles se mantienen constantes; el subíndice  $n_{j \neq i}$  en una derivada parcial significa que todos los números de moles salvo  $n_i$  se mantienen fijos. En un proceso reversible donde no ocurre cambio en la composición, la ecuación (4.36) se lee

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{proc. rev. a } T \text{ y } P \text{ const., } n_i \text{ fija, sólo trabajo } P-V \quad (4.69)$$

Se sigue de (4.69) que

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (4.70)$$

donde se agregaron los subíndices  $n_i$  para subrayar la composición constante. La sustitución de (4.70) en (4.68) produce  $dG$  en un proceso reversible en un sistema de una fase sólo con trabajo  $P-V$ :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (4.71)$$

Suponga ahora que las variables de estado cambian debido a un cambio material irreversible. Como  $G$  es una función de estado,  $dG$  es independiente del proceso que conecta los estados  $(T, P, n_1, n_2, \dots)$  y  $(T + dT, P + dP, n_1 + dn_1, n_2 + dn_2, \dots)$ . Por tanto,  $dG$  para el cambio irreversible es lo mismo que  $dG$  para el cambio reversible que conecta estos dos estados. En consecuencia, la ecuación (4.71) da  $dG$  para el cambio material irreversible.

Para ahorrar tiempo en la escritura, se define el **potencial químico**  $\mu_i$  (mu sub  $i$ ) de la sustancia  $i$  en el sistema de una fase como

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \text{sist. de una fase} \quad (4.72)*$$

donde  $G$  es la energía de Gibbs del sistema de una fase. La ecuación (4.71) se vuelve entonces

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{sist. de una fase en equilib. térm. y mecán., sólo trabajo } P-V \quad (4.73)*$$

La ecuación (4.73) es la ecuación clave de la termodinámica química. Se aplica a un proceso en el cual el sistema de una fase está en equilibrio térmico y mecánico pero no necesaria-

mente en equilibrio material. Así, (4.73) se cumple durante una reacción química irreversible y durante el transporte de materia hacia o fuera del sistema. Las ecuaciones anteriores eran para sistemas cerrados, pero ahora se tiene una ecuación aplicable a sistemas abiertos.

Se va a obtener ahora la ecuación para  $dU$  que corresponde a (4.73). De  $G \equiv U + PV - TS$ , se tiene  $dU = dG - P dV - V dP + T dS + S dT$ . El uso de (4.73) produce

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.74)$$

Esta ecuación puede compararse con  $dU = T dS - P dV$  para un proceso reversible en un sistema cerrado.

De  $H = U + PV$  y  $A = U - TS$ , junto con (4.74), se obtienen expresiones para  $dH$  y  $dA$  correspondientes a cambios químicos irreversibles. Al agrupar las expresiones para  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$  se tiene

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.75)^*$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.76)$$

$$dA = -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.77)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.78)^*$$

sist. de una fase en  
equilib. mecán. y  
tér., sólo trabajo  $P$ - $V$

Estas ecuaciones son las extensiones de las ecuaciones de Gibbs (4.33) a (4.36) para procesos que implican intercambio de materia con los alrededores o cambios de composición irreversibles. Los términos adicionales  $\sum_i \mu_i dn_i$  en (4.75) a (4.78) consideran el efecto de los cambios de composición en las funciones de estado  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$ . Las ecuaciones (4.75) a (4.78) también se denominan **ecuaciones de Gibbs**.

Las ecuaciones (4.75) a (4.78) son para un sistema de una fase. Suponga que el sistema tiene varias fases. Del mismo modo que la letra  $i$  en (4.78) es un índice general que denota cualquiera de las especies químicas presentes en el sistema, sea  $\alpha$  (alfa) un índice general que denote cualquiera de las fases del sistema. Sea  $G^\alpha$  la energía de Gibbs de la fase  $\alpha$ , y  $G$ , la energía de Gibbs del sistema completo. La función de estado  $G \equiv U + PV - TS$  es extensiva. Por tanto, se suma la energía de Gibbs de cada fase para obtener  $G$  del sistema multifase:  $G = \sum_\alpha G^\alpha$ . Si el sistema tiene tres fases, entonces  $\sum_\alpha G^\alpha$  tiene tres términos. La relación  $d(u + v) = du + dv$  muestra que la diferencial de una suma es la suma de las diferenciales. Por tanto,  $dG = d(\sum_\alpha G^\alpha) = \sum_\alpha dG^\alpha$ . La ecuación de Gibbs de una fase (4.78) escrita para la fase  $\alpha$  se lee

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

La sustitución de esta ecuación en  $dG = \sum_\alpha dG^\alpha$  produce

$$dG = -\sum_\alpha S^\alpha dT + \sum_\alpha V^\alpha dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (4.79)$$

donde  $S^\alpha$  y  $V^\alpha$  son la entropía y el volumen de la fase  $\alpha$ ,  $\mu_i^\alpha$  es el potencial químico de la especie química  $i$  en la fase  $\alpha$  y  $n_i^\alpha$  es el número de moles de  $i$  en la fase  $\alpha$ . La ecuación (4.72) escrita para la fase  $\alpha$  se lee

$$\mu_i^\alpha \equiv \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^\alpha} \quad (4.80)^*$$

(Se tomaron  $T$  y  $P$  iguales para todas las fases. Esto será válido para un sistema en equilibrio mecánico y térmico en tanto no haya paredes rígidas o adiabáticas que separen las fases.) Como  $S$  y  $V$  son extensivas, las sumas sobre las entropías y volúmenes de las fases igualan la entropía total  $S$  del sistema y el volumen  $V$  total del sistema, y (4.79) se convierte en

$$dG = -S dT + V dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (4.81)^*$$

sist. en equilib. tér. y  
mecán., sólo trabajo  $P$ - $V$

La ecuación (4.81) es la extensión de (4.78) a un sistema de varias fases. No debe intimidar la doble suma en (4.81). Tan sólo indica que hay que sumar  $\mu dn$  para cada especie en cada fase del sistema. Por ejemplo, en un sistema consistente en una fase líquida  $l$  y una fase de vapor  $v$ , cada una de las cuales contiene sólo agua (a) y acetona (ac), se tiene  $\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \mu_a^l dn_a^l + \mu_{ac}^l dn_{ac}^l + \mu_a^v dn_a^v + \mu_{ac}^v dn_{ac}^v$ , donde  $\mu_a^l$  es el potencial químico del agua en la fase líquida.

### Equilibrio material

Ahora se deriva la condición para equilibrio material, cuando se incluye tanto el equilibrio de fase como el de reacción. Considere un sistema cerrado en equilibrio mecánico y térmico, y donde se mantienen  $T$  y  $P$  constantes cuando avanza al equilibrio material. Se mostró en la sección 4.3 que, durante una reacción química irreversible o transporte de materia entre fases en un sistema cerrado con  $T$  y  $P$  constantes, la función de Gibbs  $G$  es decreciente ( $dG < 0$ ). En equilibrio,  $G$  alcanza un mínimo y  $dG = 0$  para cualquier cambio infinitesimal con  $T$  y  $P$  constantes [ecuación (4.19)]. Con  $T$  y  $P$  constantes,  $dT = 0 = dP$ , y de (4.81), la condición de equilibrio  $dG = 0$  se convierte en

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \text{equilib. material, sist. cerrado,} \\ \text{sólo trabajo } P\text{-}V, T, P \text{ const.} \quad (4.82)$$

No sólo la condición de equilibrio material (4.82) es válida para el equilibrio alcanzado en condiciones de  $T$  y  $P$  constantes, sino que se cumple sin importar cómo alcanza el sistema cerrado el equilibrio. Para demostrar esto, considere un proceso reversible infinitesimal en un sistema cerrado con sólo trabajo  $P$ - $V$ . Se aplica la ecuación (4.81). También se aplica la ecuación (4.36), que se lee  $dG = -S dT + V dP$ . La resta de  $dG = -S dT + V dP$  de (4.81) produce

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \text{proc. rev., sist. cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.83)$$

La ecuación (4.83) debe cumplirse en todo proceso reversible en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ . Un proceso infinitesimal en un sistema en equilibrio es un proceso reversible (pues conecta un estado de equilibrio con uno infinitesimalmente cercano al equilibrio). Por tanto, (4.83) debe cumplirse para cualquier cambio infinitesimal en un sistema que alcanza equilibrio material. Así, (4.83) se cumple en todo sistema cerrado en equilibrio material. Si el sistema alcanza el equilibrio material en condiciones de  $T$  y  $P$  constantes, entonces  $G$  se reduce al mínimo en equilibrio. Si el sistema alcanza el equilibrio en condiciones de  $T$  y  $V$  constantes, entonces  $A$  se reduce al mínimo en equilibrio. Si el equilibrio se alcanza en otras condiciones, entonces ni  $A$  ni  $G$  necesariamente se reducen al mínimo en equilibrio, aunque, en todos los casos, la ecuación (4.83) se cumple en el equilibrio. La ecuación (4.83) es la condición general deseada para el equilibrio material. Esta ecuación adopta formas más sencillas al aplicarla al equilibrio de fase y de reacción en las siguientes secciones.

### Potenciales químicos

El potencial químico  $\mu_i$  de la sustancia  $i$  en un sistema de una fase es  $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}$  [ecuación (4.72)]. Como  $G$  es una función de  $T, P, n_1, n_2, \dots$ , su derivada parcial  $\partial G / \partial n_i \equiv \mu_i$  también es función de estas variables:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad \text{sist. de una fase} \quad (4.84)$$

El potencial químico de la sustancia  $i$  en la fase es una función de estado que depende de la temperatura, presión y composición de la fase. Como  $\mu_i$  es la razón de cambios infinitesimales en dos propiedades extensivas, es una propiedad intensiva. De  $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}$ , el potencial químico de la sustancia  $i$  produce la tasa de cambio de la energía de Gibbs  $G$  de la fase respecto de los moles de  $i$  agregados a  $T, P$  y el resto de los números de moles constantes. Gibbs introdujo la función de estado  $\mu_i$  a la termodinámica.

Debido a que los potenciales químicos son propiedades intensivas pueden usarse fracciones molares en vez de moles para expresar la dependencia de  $\mu$  de la composición. En un sistema de varias fases, el potencial químico de la sustancia  $i$  en la fase  $\alpha$  es

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha}(T^{\alpha}, P^{\alpha}, x_1^{\alpha}, x_2^{\alpha}, \dots) \quad (4.85)$$

Observe que, aunque la sustancia  $i$  esté ausente de la fase  $\alpha$  ( $n_i^\alpha = 0$ ), su potencial químico  $\mu_i^\alpha$  en la fase  $\alpha$  sigue definido. Siempre existe la posibilidad de introducir la sustancia  $i$  en la fase. Cuando  $dn_i^\alpha$  moles de  $i$  se introducen a  $T$  y  $P$  constantes y  $n_{j \neq i}$ , la energía de Gibbs de la fase cambia en  $dG^\alpha$ , y  $\mu_i^\alpha$  está dada por  $dG^\alpha/dn_i^\alpha$ .

El sistema más sencillo posible es una sustancia pura  $i$  de una sola fase, por ejemplo, cobre sólido o agua líquida. Considere  $G_{m,i}(T, P)$  como la energía molar de Gibbs de la sustancia pura  $i$  a la temperatura y presión del sistema. Por definición,  $G_{m,i} \equiv G/n_i$ , de modo que la energía de Gibbs del sistema puro de una fase es  $G = n_i G_{m,i}(T, P)$ . La diferenciación parcial de esta ecuación da

$$\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P} = G_{m,i} \quad \text{sustancia pura de una fase} \quad (4.86)^*$$

Para una sustancia pura,  $\mu_i$  es la energía molar libre de Gibbs. Sin embargo,  $\mu_i$  en una mezcla de una fase no necesita ser igual a  $G_m$  de la sustancia pura  $i$ .

## 4.7 EQUILIBRIO DE FASE

Los dos tipos de equilibrio material son el equilibrio de fase y el equilibrio de reacción (sección 4.1). Un equilibrio de fase implica las mismas especies químicas presentes en diferentes fases [por ejemplo,  $C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(ac)$ ]. Un equilibrio de reacción implica diferentes especies químicas, las cuales pueden estar o no presentes en la misma fase [por ejemplo,  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$  y  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ]. En esta sección veremos el equilibrio de fase, y en la siguiente, el equilibrio de reacción.

La condición para equilibrio material en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  se da en la ecuación (4.83) como  $\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$ , la cual se cumple para cualquier cambio infinitesimal posible en el número de moles  $n_i^\alpha$ . Considere un sistema de varias fases en equilibrio, y suponga que  $dn_j$  moles de la sustancia  $j$  fluyeron de la fase  $\beta$  (beta) a la fase  $\delta$  (delta) (figura 4.6). En este proceso, la ecuación (4.83) se convierte en

$$\mu_j^\beta dn_j^\beta + \mu_j^\delta dn_j^\delta = 0 \quad (4.87)$$

De la figura 4.6, se tiene  $dn_j^\beta = -dn_j$  y  $dn_j^\delta = dn_j$ . Por tanto,  $-\mu_j^\beta dn_j + \mu_j^\delta dn_j = 0$ , y

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta) dn_j = 0$$

Como  $dn_j \neq 0$ , debe tenerse  $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta = 0$ , o

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta \quad \text{equilib. de fases en sist. cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V \quad (4.88)^*$$

En un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  en equilibrio térmico y mecánico, la condición de equilibrio de fase es que el potencial químico de una sustancia dada sea el mismo en cada fase del sistema.

Suponga ahora que el sistema cerrado (el cual está en equilibrio térmico y mecánico y es capaz sólo de trabajo  $P$ - $V$ ) no alcanza aún el equilibrio de fase. Considere que  $dn_j$  moles de la sustancia  $j$  fluyen de modo espontáneo de la fase  $\beta$  a la fase  $\delta$ . En este proceso irreversible, la desigualdad (4.15) da  $dG < -S dT + V dP$ . Pero  $dG$  para este proceso está dado por (4.81) como  $dG = -S dT + V dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$ . Por tanto, la desigualdad  $dG < -S dT + V dP$  se convierte en

$$\begin{aligned} -S dT + V dP + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha &< -S dT + V dP \\ \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha &< 0 \end{aligned}$$

En el flujo espontáneo de  $dn_j$  moles de sustancia  $j$  de la fase  $\beta$  a la fase  $\delta$  se tiene  $\sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = \mu_j^\beta dn_j^\beta + \mu_j^\delta dn_j^\delta = -\mu_j^\beta dn_j + \mu_j^\delta dn_j < 0$ , y

$$(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta) dn_j < 0 \quad (4.89)$$

Como  $dn_j$  es positiva, (4.89) requiere que  $\mu_j^\delta - \mu_j^\beta$  sea negativa:  $\mu_j^\delta < \mu_j^\beta$ . Se supuso que el flujo espontáneo es de la fase  $\beta$  a la fase  $\delta$ . Se mostró entonces que para un sistema en equilibrio térmico y mecánico:

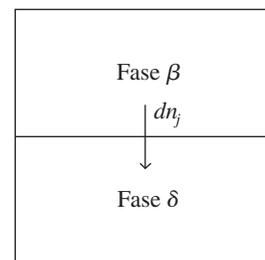


Figura 4.6

$dn_j$  moles de sustancia  $j$  fluyen de la fase  $\beta$  a la fase  $\delta$ .

**La sustancia  $j$  fluye de manera espontánea de una fase con potencial químico mayor  $\mu_j$  a una fase con potencial químico inferior  $\mu_j$ .**

Este flujo continúa hasta que el potencial químico de una sustancia  $j$  se iguala en todas las fases del sistema. Lo mismo ocurre con las demás sustancias. (Cuando una sustancia fluye de una fase a otra, cambian las composiciones de la fase y por ello varían los potenciales químicos en las fases.) Igual que una diferencia en la temperatura es la fuerza impulsora para el flujo de calor de una fase a otra, una diferencia en el potencial químico  $\mu_i$  es la fuerza impulsora del flujo de la especie química  $i$  de una fase a otra.

Si  $T^\beta > T^\delta$ , el calor fluye de manera espontánea de la fase  $\beta$  a la  $\delta$  hasta que  $T^\beta = T^\delta$ . Si  $P^\beta > P^\delta$ , el trabajo “fluye” de la fase  $\beta$  a la  $\delta$  hasta que  $P^\beta = P^\delta$ . Si  $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$ , la sustancia  $j$  fluye de manera espontánea de la fase  $\beta$  a la  $\delta$  hasta que  $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$ . La función de estado  $T$  determina si hay equilibrio térmico entre fases. La función de estado  $P$  determina si hay equilibrio mecánico entre fases. La función de estado  $\mu_i$  determina si hay equilibrio material entre fases.

A partir de las leyes de la termodinámica se demuestra que el potencial químico  $\mu_j^\delta$  de la sustancia  $j$  en la fase  $\delta$  debe aumentar cuando la fracción molar  $x_j^\delta$  de  $j$  en la fase  $\delta$  se incrementa por la adición de  $j$  con  $T$  y  $P$  constantes (véase Kirkwood y Oppenheim, sección 6-4):

$$(\partial \mu_j^\delta / \partial x_j^\delta)_{T,P,n_{i \neq j}} > 0 \quad (4.90)$$

**EJEMPLO 4.5 Cambio en  $\mu_i$  cuando se disuelve un sólido**

Un cristal de ICN se pone en contacto con agua líquida pura y el sistema se mantiene a 25°C y 1 atm. A la larga se forma una solución saturada, y parte del sólido ICN permanece sin disolverse. Al principio del proceso, ¿ $\mu_{\text{ICN}}$  es mayor en la fase sólida o en el agua pura? ¿Qué le ocurre a  $\mu_{\text{ICN}}$  en cada fase cuando se disuelve el cristal? (Vea si puede responder estas preguntas antes de continuar con la lectura.)

Al principio del proceso, parte del ICN “fluye” de la fase sólida pura al agua. Como la sustancia  $j$  fluye de una fase con  $\mu_j$  mayor a una con  $\mu_j$  inferior, el potencial químico  $\mu_{\text{ICN}}$  en el sólido debe ser mayor que  $\mu_{\text{ICN}}$  en el agua pura. (Recuerde de la sección 4.6 que  $\mu_{\text{ICN}}$  se define para la fase de agua pura aunque no haya ICN en el agua.) Como  $\mu$  es una cantidad intensiva y la temperatura, presión y fracción molar en la fase de sólido puro no cambian cuando el sólido se disuelve,  $\mu_{\text{ICN}(s)}$  permanece constante durante el proceso. Conforme el cristal se disuelve,  $x_{\text{ICN}}$  en la fase acuosa aumenta y (4.90) muestra que  $\mu_{\text{ICN}(ac)}$  aumenta. Este aumento continúa hasta que  $\mu_{\text{ICN}(ac)}$  se vuelve igual a  $\mu_{\text{ICN}(s)}$ . El sistema está entonces en equilibrio de fase, no se disuelve más ICN, y la solución está saturada.

**Ejercicio**

La presión de vapor de equilibrio de agua a 25°C es 24 torr. ¿El potencial químico del  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 25°C y 20 torr es menor, igual o mayor que  $\mu$  de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  con estas  $T$  y  $P$ ? (*Sugerencia:* La presión de vapor de agua a la temperatura  $T$  es la presión del vapor de agua que está en equilibrio con el agua líquida a  $T$ .) (*Respuesta:* mayor.)

Así como la temperatura es una propiedad intensiva que gobierna el flujo de calor, los potenciales químicos son las propiedades intensivas que gobiernan el flujo de materia de una fase a otra. La temperatura es menos abstracta que el potencial químico porque se tiene la experiencia de usar un termómetro para medir la temperatura y se visualiza como medida de la energía molecular promedio. Se obtiene una percepción del potencial químico si se le ve como medida de la tendencia de escape. Cuanto mayor el valor de  $\mu_j^\delta$ , tanto mayor la tendencia de la sustancia  $j$  a dejar la fase  $\delta$  y fluir hacia una fase adyacente donde su potencial químico sea inferior.

Hay una excepción a la condición de equilibrio de fase  $\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$ , que a continuación se examinará. Se encontró que una sustancia fluye de una fase donde su potencial químico es superior a una fase donde su potencial químico es inferior. Suponga que la sustancia  $j$  está al principio ausente de la fase  $\delta$ . Aunque no hay  $j$  en la fase  $\delta$ , el potencial químico  $\mu_j^\delta$  es una cantidad defi-

nida, pues, en principio, se podría introducir  $dn_j$  moles de  $j$  en  $\delta$  y medir  $(\partial G^\delta / \partial n_j^\delta)_{T,P,n_{i \neq j}^\delta} = \mu_j^\delta$  (o calcular, con mecánica estadística,  $\mu_j^\delta$ ). Si inicialmente  $\mu_j^\beta > \mu_j^\delta$ , entonces  $j$  fluye de la fase  $\beta$  a la  $\delta$  hasta alcanzar el equilibrio de fase. Sin embargo, si al inicio  $\mu_j^\delta > \mu_j^\beta$ , entonces  $j$  no puede fluir fuera de  $\delta$  (pues está ausente de  $\delta$ ). El sistema permanecerá, por tanto, sin cambio con el tiempo y en consecuencia está en equilibrio. Así, cuando una sustancia está ausente de una fase, la condición de equilibrio se vuelve

$$\mu_j^\delta \geq \mu_j^\beta \quad \text{equilibrio de fase, } j \text{ ausente de } \delta \quad (4.91)$$

para todas las fases  $\beta$  en equilibrio con  $\delta$ . En el ejemplo anterior de ICN(s) en equilibrio con una solución acuosa saturada de ICN, la especie  $\text{H}_2\text{O}$  está ausente de la fase sólida pura, por lo que lo único que se puede afirmar es que  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  en la fase sólida es mayor o igual que  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  en la solución.

La principal conclusión de esta sección es:

**En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier sustancia dada es el mismo en cada fase en la cual esté presente dicha sustancia.**

## EJEMPLO 4.6 Condiciones para el equilibrio de fase

Escriba las condiciones de equilibrio de fase para una solución líquida de acetona y agua en equilibrio con su vapor.

Acetona (ac) y agua (a) están presentes en ambas fases, por lo que las condiciones de equilibrio son  $\mu_{\text{ac}}^l = \mu_{\text{ac}}^v$  y  $\mu_{\text{a}}^l = \mu_{\text{a}}^v$ , donde  $\mu_{\text{ac}}^l$  y  $\mu_{\text{ac}}^v$  son los potenciales químicos de la acetona en la fase líquida y en la fase de vapor, respectivamente.

### Ejercicio

Escriba las condiciones de equilibrio de fase para un cristal de NaCl en equilibrio con una solución acuosa de NaCl. (Respuesta:  $\mu_{\text{NaCl}}^s = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{ac}}$ .)

## 4.8 EQUILIBRIO QUÍMICO

Ahora se aplicará la condición de equilibrio material al equilibrio químico. Sea la reacción



donde  $A_1, A_2, \dots$  son los reactivos,  $A_m, A_{m+1}, \dots$  son los productos y  $a, b, \dots, e, f, \dots$  son los coeficientes. Por ejemplo, en la reacción



$A_1 = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $A_2 = \text{O}_2$ ,  $A_3 = \text{CO}_2$ ,  $A_4 = \text{H}_2\text{O}$  y  $a = 2, b = 15, e = 12, f = 6$ . Las sustancias en la reacción (4.92) no necesitan ocurrir en su totalidad en la misma fase, pues la condición de equilibrio material se aplica a sistemas de varias fases.

Se adopta la convención de trasladar los reactivos en (4.92) al lado derecho de la ecuación para obtener

$$0 \rightarrow -aA_1 - bA_2 - \dots + eA_m + fA_{m+1} + \dots \quad (4.93)$$

Sea ahora

$$\nu_1 \equiv -a, \quad \nu_2 \equiv -b, \quad \dots, \quad \nu_m \equiv e, \quad \nu_{m+1} \equiv f, \quad \dots$$

y se escribe (4.93) como

$$0 \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_m A_m + \nu_{m+1} A_{m+1} + \dots$$

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \quad (4.94)$$

donde los **números estequiométricos**  $\nu_i$  (nu sub  $i$ ) son negativos para los reactivos y positivos para los productos. Por ejemplo, la reacción  $2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  se vuelve

$0 \rightarrow -2\text{C}_6\text{H}_6 - 15\text{O}_2 + 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , y los números estequiométricos son  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_6} = -2$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = -15$ ,  $\nu_{\text{CO}_2} = 12$  y  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ . Los números estequiométricos (también llamados *coeficientes estequiométricos*) son números puros sin unidades.

Durante una reacción química, el cambio  $\Delta n$  en el número de moles de cada sustancia es proporcional a su coeficiente estequiométrico  $\nu$ , donde la constante de proporcionalidad es la misma para todas las especies. Esta constante de proporcionalidad recibe el nombre de **grado de avance** o **avance de la reacción**  $\xi$  (xi). Por ejemplo, en la reacción  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ , suponga que reaccionan 20 moles de  $\text{N}_2$ . Entonces 60 moles de  $\text{H}_2$  habrán reaccionado y se habrán formado 40 moles de  $\text{NH}_3$ . Se tiene  $\Delta n_{\text{N}_2} = -20 \text{ mol} = -1(20 \text{ mol})$ ,  $\Delta n_{\text{H}_2} = -60 \text{ mol} = -3(20 \text{ mol})$ ,  $\Delta n_{\text{NH}_3} = 40 \text{ mol} = 2(20 \text{ mol})$ , donde los números  $-1$ ,  $-3$  y  $2$  son los coeficientes estequiométricos. La extensión de la reacción aquí es  $\xi = 20 \text{ mol}$ . Si  $x$  moles de  $\text{N}_2$  reaccionan, entonces  $3x$  moles de  $\text{H}_2$  reaccionarán y se formarán  $2x$  moles de  $\text{NH}_3$ ; aquí  $\xi = x \text{ mol}$  y  $\Delta n_{\text{N}_2} = -x \text{ mol}$ ,  $\Delta n_{\text{H}_2} = -3x \text{ mol}$ ,  $\Delta n_{\text{NH}_3} = 2x \text{ mol}$ .

En la reacción química general  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$  [ecuación (4.94)] que experimenta una cantidad definida de reacción, el cambio en moles de las especies  $i$ ,  $\Delta n_i$ , es igual a  $\nu_i$  multiplicado por la constante de proporcionalidad  $\xi$ :

$$\Delta n_i \equiv n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi \quad (4.95)^*$$

donde  $n_{i,0}$  es el número de moles de la sustancia  $i$  presente al inicio de la reacción.  $\xi$  mide cuánta reacción ha ocurrido. Como  $\nu_i$  es adimensional y  $\Delta n_i$  tiene unidades de moles,  $\xi$  tiene unidades de moles.  $\xi$  es positiva si la reacción procede de izquierda a derecha, y negativa si procede de derecha a izquierda.

## EJEMPLO 4.7 Grado de avance de la reacción

Suponga que 0.6 mol de  $\text{O}_2$  reaccionan de acuerdo con  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ . Determine  $\xi$ .

*El cambio en el número de moles de la especie  $i$  durante una reacción es proporcional a su coeficiente estequiométrico  $\nu_i$ , donde la constante de proporcionalidad es el grado de avance de la reacción  $\xi$ ;  $\Delta n_i = \nu_i \xi$ . Como  $\nu_{\text{O}_2} = -3$  y  $\Delta n_{\text{O}_2} = -0.6 \text{ mol}$ , se tiene  $-0.6 \text{ mol} = -3\xi$  y  $\xi = 0.2 \text{ mol}$ .*

### Ejercicio

En la reacción  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ , suponga que al principio están presentes 0.80 mol de  $\text{NH}_3$ , 0.70 mol de  $\text{H}_2$  y 0.40 mol de  $\text{N}_2$ . En un tiempo posterior  $t$ , están presentes 0.55 mol de  $\text{H}_2$ . Determine  $\xi$  y encuentre los moles de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2$  presentes en  $t$ . (Respuesta:  $-0.05 \text{ mol}$ ,  $0.90 \text{ mol}$ ,  $0.35 \text{ mol}$ .)

La condición de equilibrio material es  $\sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$  [ecuación (4.83)]. En la sección 4.7 se demostró que, en equilibrio, el potencial químico de la especie  $i$  es el mismo en todas las fases que contienen  $i$ , por lo que es posible eliminar el superíndice de fase  $\alpha$  de  $\mu_i^\alpha$  y escribir la condición de equilibrio material como

$$\sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = \sum_i \mu_i \left( \sum_\alpha dn_i^\alpha \right) = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (4.96)$$

donde  $dn_i$  es el cambio en el número total de moles de  $i$  en el sistema cerrado y  $\mu_i$  es el potencial químico de  $i$  en cualquier fase que contenga  $i$ .

Para valor finito del grado de avance de la reacción  $\xi$  se tiene  $\Delta n_i = \nu_i \xi$  [ecuación (4.95)]. Para un valor infinitesimal del grado de avance de la reacción  $d\xi$  se tiene

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (4.97)$$

La sustitución de  $dn_i = \nu_i d\xi$  en la condición de equilibrio  $\sum_i \mu_i dn_i = 0$  [ecuación (4.96)] da  $(\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi = 0$ . Esta ecuación debe cumplirse para valores infinitesimales arbitrarios de  $d\xi$ . En consecuencia,

**La condición de equilibrio de una reacción química en un sistema cerrado es que  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ .**

Cuando la reacción  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$  alcanza el equilibrio, entonces

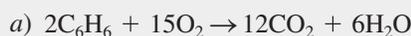
$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{equilib. químico en sist. cerrado, sólo trabajo } P-V \quad (4.98)^*$$

donde  $\nu_i$  y  $\mu_i$  son los coeficientes estequiométricos y el potencial químico de la especie  $A_i$ . En capítulos posteriores se aclarará la relación de (4.98) con el concepto más conocido de la constante de equilibrio. *Advierta que (4.98) es válida sin importar cómo alcanza el equilibrio el sistema cerrado.* Por ejemplo, se cumple para el equilibrio alcanzado en un sistema mantenido a  $T$  y  $P$  constantes, a  $T$  y  $V$  constantes o en un sistema aislado.

La condición de equilibrio (4.98) se recuerda con facilidad al observar que se obtiene tan sólo con reemplazar cada sustancia en la ecuación de la reacción (4.92) por su potencial químico.

## EJEMPLO 4.8 Condición de equilibrio químico

Escriba la condición de equilibrio (4.98) para



Puesto que los reactivos tienen coeficientes estequiométricos negativos, la condición de equilibrio para a) es  $\sum_i \nu_i \mu_i = -2\mu_{C_6H_6} - 15\mu_{O_2} + 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O} = 0$  o

$$2\mu_{C_6H_6} + 15\mu_{O_2} = 12\mu_{CO_2} + 6\mu_{H_2O}$$

que tiene la misma forma que la reacción química. Para la reacción general b), la condición de equilibrio (4.98) es

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

### Ejercicio

Escriba la condición de equilibrio para  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ . (Respuesta:  $2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O}$ .)

La condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  parece abstracta, pero sólo indica que, en equilibrio químico, los potenciales químicos de los productos “compensan” los de los reactivos.

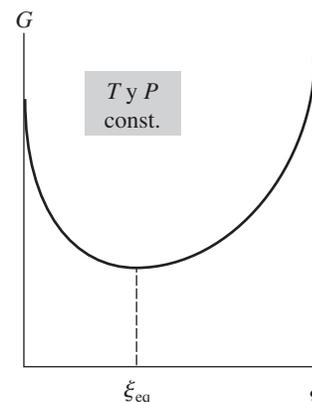
Si el sistema reactivo se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes, la energía de Gibbs  $G$  se reduce al mínimo en el equilibrio. Note de la ecuación de Gibbs (4.78) para  $dG$  que la suma  $\sum_i \mu_i dn_i$  en (4.96) es igual a  $dG$  con  $T$  y  $P$  constantes;  $dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i$ . El uso de  $dn_i = \nu_i d\xi$  [ecuación (4.97)] da  $dG_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$ :

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad T, P \text{ const.} \quad (4.99)$$

En equilibrio,  $dG/d\xi = 0$ , y  $G$  se reduce al mínimo. Las  $\mu_i$  en (4.99) son los potenciales químicos de las sustancias en la mezcla de reacción, y dependen de la composición de la mezcla (de los  $n_i$ ). En consecuencia, los potenciales químicos varían durante la reacción. Esta variación continúa hasta que  $G$  (que depende de los  $\mu_i$  y los  $n_i$  con  $T$  y  $P$  constantes) se reduce al mínimo (figura 4.2) y (4.98) se satisface. La figura 4.7 representa esquemáticamente  $G$  contra  $\xi$  para una reacción con  $T$  y  $P$  constantes. Para  $T$  y  $V$  constantes,  $G$  se sustituye por  $A$  en el análisis precedente.

La cantidad  $\sum_i \nu_i \mu_i$  en la condición de equilibrio (4.98) a menudo se escribe como  $\Delta_r G$  (donde  $r$  significa reacción) o como  $\Delta G$ , de modo que con esta notación (4.98) se vuelve  $\Delta_r G = 0$ , donde  $\Delta_r G \equiv \sum_i \nu_i \mu_i$ . Sin embargo,  $\sum_i \nu_i \mu_i$  no es el cambio real en  $G$  en el sistema de la reacción y  $\Delta_r$  en  $\Delta_r G$  en realidad significa  $(\partial/\partial \xi)_{T,P}$ . (Véase en la sección 11.9 un análisis adicional.)

Observe la semejanza de la condición de equilibrio químico entre (4.98) con la condición de equilibrio de fase (4.88). Si se considera el movimiento de la sustancia  $A_i$  de la fase  $\beta$  a la  $\delta$  como la reacción química  $A_i^\beta \rightarrow A_i^\delta$ , entonces  $\nu = -1$  para  $A_i^\beta$  y  $\nu = 1$  para  $A_i^\delta$ . La ecuación (4.98) da  $-\mu_i^\beta + \mu_i^\delta = 0$ , que es la misma que (4.88).



**Figura 4.7**

Energía de Gibbs contra extensión de la reacción en un sistema mantenido a  $T$  y  $P$  constantes.

## 4.9 ENTROPÍA Y VIDA

La segunda ley de la termodinámica es la ley de incremento de entropía. El aumento de entropía significa aumentar el desorden. Los organismos vivos mantienen un alto grado de orden interno. En consecuencia, cabe preguntar si los procesos vitales violan la segunda ley.

Lo primero por observar es que el enunciado  $\Delta S \geq 0$  se aplica sólo a sistemas tanto cerrados como térmicamente aislados de sus alrededores; véase la ecuación (3.37). Los organismos vivos son sistemas abiertos, pues toman y expulsan materia; además, intercambian calor con sus alrededores. De acuerdo con la segunda ley, debe tenerse  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0$  para un organismo, pero  $\Delta S_{\text{sist}}$  ( $\Delta S$  del organismo) puede ser positiva, negativa o cero. Cualquier reducción en  $S_{\text{sist}}$ , de acuerdo con la segunda ley, debe compensarse con un aumento de  $S_{\text{alr}}$  al menos tan grande como la magnitud de la reducción de  $S_{\text{sist}}$ . Por ejemplo, durante el congelamiento de agua al estado más ordenado del hielo,  $S_{\text{sist}}$  disminuye, pero el flujo del calor del sistema a los alrededores incrementa  $S_{\text{alr}}$ .

Los cambios de entropía en sistemas abiertos se analizan de la manera siguiente. Sea  $dS_{\text{sist}}$  el cambio de entropía de cualquier sistema (abierto o cerrado) durante un intervalo infinitesimal  $dt$ . Sea  $dS_i$  el cambio de entropía del sistema debido a procesos que ocurren por completo dentro del sistema durante  $dt$ . Sea  $dS_e$  el cambio de entropía del sistema debido a intercambios de energía y materia entre el sistema y los alrededores durante  $dt$ . Se considera que todo flujo de calor  $dq$  en el sistema o fuera de él que ocurra como resultado de reacciones químicas contribuye a  $dS_e$ . Se tiene  $dS_{\text{sist}} = dS_i + dS_e$ . Respecto de los cambios internos en el sistema, se considera al sistema aislado de los alrededores; por tanto, las ecuaciones (3.38) y (3.35) dan  $dS_i \geq 0$ , donde el signo de desigualdad se cumple en procesos internos e irreversibles. Sin embargo,  $dS_e$  puede ser positiva, negativa o cero, y  $dS_{\text{sist}}$  puede ser positiva, negativa o cero.

El estado de un organismo vivo plenamente desarrollado permanece aproximadamente igual de un día a otro. El organismo no está en un estado de equilibrio, pero se encuentra de manera aproximada en un estado estacionario. Así, en un periodo de 24 horas,  $\Delta S_{\text{sist}}$  de un organismo muy bien desarrollado es aproximadamente cero:  $\Delta S_{\text{sist}} \approx 0$ . Los procesos internos de reacción química, difusión, flujo sanguíneo, etc., son irreversibles; en consecuencia,  $\Delta S_i > 0$  para el organismo. Así,  $\Delta S_e$  debe ser negativa para compensar la  $\Delta S_i$  positiva. Se puede descomponer  $\Delta S_e$  en un término debido al intercambio de calor con los alrededores y un término correspondiente al intercambio de materia con los alrededores. El signo de  $\dot{q}$ , y por ende el signo de esa parte de  $\Delta S_e$  debido al intercambio de calor, puede ser positivo o negativo, ya sea que los alrededores estén más calientes o más fríos que el organismo. Es necesario concentrarse en esa parte de  $\Delta S_e$  que se debe al intercambio de materia. El organismo ingiere moléculas grandes muy ordenadas, como proteínas, almidón y azúcares, cuya entropía por unidad de masa es baja. El organismo excreta productos de desecho que contienen moléculas más pequeñas menos ordenadas, cuya entropía por unidad de masa es alta. Así, la entropía de la ingesta de alimentos es menor que la entropía de los productos excretados devueltos a los alrededores; esto mantiene a  $\Delta S_e$  negativa. El organismo desecha materia con un contenido de entropía mayor que el de la materia que ingiere, por lo que cede entropía al ambiente para compensar la entropía producida en procesos internos irreversibles.

El análisis anterior muestra que no hay razón para creer que los organismos vivos violan la segunda ley.

## 4.10 RESUMEN

La energía de Helmholtz  $A$  y la energía de Gibbs  $G$  son funciones de estado definidas por  $A \equiv U - TS$  y  $G \equiv H - TS$ . La condición de que la entropía total del sistema más los alrededores se maximiza en el equilibrio lleva a la condición de que  $A$  o  $G$  de un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  se reducen al mínimo si el equilibrio se alcanza en un sistema mantenido con  $T$  y  $V$  fijos o  $T$  y  $P$  fijos, respectivamente.

La primera ley  $dU = dq + dw$  combinada con la expresión de la segunda ley  $dq_{\text{rev}} = T dS$  produce  $dU = T dS - P dV$  (la ecuación de Gibbs para  $dU$ ) en un cambio reversible en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ . Esta ecuación, las definiciones  $H \equiv U + PV$ ,  $A \equiv U - TS$ ,  $G \equiv H - TS$  y las ecuaciones de capacidad calorífica  $C_p = (\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p$  y  $C_v = (\partial U/\partial T)_v = T(\partial S/\partial T)_v$  son las ecuaciones básicas para un sistema cerrado en equilibrio.

De acuerdo con las ecuaciones de Gibbs para  $dU$ ,  $dH$  y  $dG$ , las expresiones para las variaciones en  $U$ ,  $H$  y  $G$  respecto de  $T$ ,  $P$  y  $V$  se encuentran en términos de las propiedades que se miden con facilidad  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa$ . La aplicación de la relación de reciprocidad de Euler a  $dG = -S dT + V dP$  da  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ ;  $(\partial S/\partial V)_T$  se encuentra de igual modo de la ecuación de Gibbs para  $dA$ . Estas relaciones permiten calcular  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para cambios de estado arbitrarios.

En un sistema (abierto o cerrado) en equilibrio mecánico y térmico sólo con trabajo  $P$ - $V$ , se tiene  $dG = -S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$ , donde el potencial químico de la sustancia  $i$  en la fase  $\alpha$  se define como  $\mu_i^{\alpha} \equiv (\partial G^{\alpha}/\partial n_i^{\alpha})_{T,P,n_j^{\alpha}}$ . Esta expresión para  $dG$  se aplica durante una reacción química irreversible o transporte de materia entre fases.

La condición de equilibrio entre fases es que, para cada sustancia  $i$ , el potencial químico  $\mu_i$  debe ser el mismo en toda fase en la cual  $i$  esté presente:  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ . La condición para el equilibrio químico es que  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ , donde los  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción, negativos para reactivos y positivos para productos. Los potenciales químicos son las propiedades clave en la termodinámica química, pues determinan la fase y el equilibrio químicos.

Algunos tipos importantes de cálculo que se trataron en este capítulo son:

- Cálculo de  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para cambios en la temperatura y presión del sistema, y el cálculo de  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para procesos isotérmicos (véase la sección 4.5).
- Cálculo de  $C_p - C_v$ ,  $(\partial U/\partial T)_T$ ,  $(\partial H/\partial P)_T$ ,  $(\partial S/\partial T)_P$ ,  $(\partial S/\partial P)_T$ , etc., a partir de propiedades que se miden fácilmente ( $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ) (sección 4.4).

Si bien este fue un largo capítulo matemático, presentó conceptos y resultados indispensables de la termodinámica química y que servirán como fundamento para el resto de los capítulos termodinámicos.

## LECTURAS ADICIONALES

Zemansky y Dittman, caps. 9, 14; Denbigh, cap. 2; Andrews (1971), caps. 13, 15, 20, 21; Van Wylen y Sonntag, cap. 10; Lewis y Randall, apén. 6; McGlashan, caps. 6, 8.

## PROBLEMAS

### Sección 4.3

**4.1** ¿Verdadero o falso? *a*) Todas las cantidades  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  tienen las mismas dimensiones. *b*) La relación  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  es válida para todos los procesos. *c*)  $G = A + PV$ . *d*) En todo sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico, y capaz de realizar sólo trabajo  $P$ - $V$ , la función de estado  $G$  se reduce al mínimo cuando se alcanza el equilibrio material. *e*) La energía de Gibbs de 12 g de hielo a 0°C y 1 atm es menor que la energía de Gibbs de 12 g de agua líquida a 0°C y 1 atm. *f*) Todas las cantidades  $S dT$ ,  $T dS$ ,  $V dP$  y  $\int_1^2 V dP$  tienen dimensiones de energía.

**4.2** Calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta A$  y  $\Delta S_{\text{univ}}$  para cada uno de los siguientes procesos y señale cualquier aproximación que realice: *a*) fusión reversible de 36.0 g de hielo a 0°C y 1 atm (use los datos del problema 2.49); *b*) vaporización reversible de 39 g de  $C_6H_6$  a su punto de ebullición normal de 80.1°C y 1 atm; *c*) expansión adiabática de 0.100 mol de un gas perfecto en el vacío (experimento de Joule) con temperatura inicial de 300 K, volumen inicial de 2.00 L y volumen final de 6.00 L.

### Sección 4.4

**4.3** Expresé cada una de las siguientes tasas de cambio en términos de funciones de estado. *a*) La tasa de cambio de  $U$  respecto de la temperatura en un sistema mantenido a volumen constante. *b*) La tasa de cambio de  $H$  respecto de la temperatura en un sistema mantenido a presión constante. *c*) La tasa de cambio de  $S$  respecto de la temperatura en un sistema mantenido a presión constante.

**4.4** La relación  $(\partial U/\partial S)_V = T$  [ecuación (4.37)] es notable porque relaciona las tres funciones de estado termodinámicas fundamentales  $U$ ,  $S$  y  $T$ . El recíproco de esta relación,  $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$ , muestra que

la entropía siempre aumenta cuando la energía interna crece a volumen constante. Con la ecuación de Gibbs para  $dU$  demuestre que  $(\partial S/\partial V)_U = P/T$ .

**4.5** Verifique las relaciones de Maxwell (4.44) y (4.45).

**4.6** Para agua a 30°C y 1 atm, use los datos que preceden a la ecuación (4.54) para encontrar *a*)  $(\partial U/\partial V)_T$ ; *b*)  $\mu_{JT}$ .

**4.7** Dado que, para  $CHCl_3$  a 25°C y 1 atm,  $\rho = 1.49 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_{p,m} = 116 \text{ J/(mol K)}$ ,  $\alpha = 1.33 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  y  $\kappa = 9.8 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ , encuentre  $C_{v,m}$  para  $CHCl_3$  a 25°C y 1 atm.

**4.8** Para un líquido con los valores habituales  $\alpha = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa = 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ ,  $V_m = 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $C_{p,m} = 150 \text{ J/mol-K}$ , calcule a 25°C y 1 atm *a*)  $(\partial H_m/\partial T)_P$ ; *b*)  $(\partial H_m/\partial P)_T$ ; *c*)  $(\partial U/\partial V)_T$ ; *d*)  $(\partial S_m/\partial T)_P$ ; *e*)  $(\partial S_m/\partial P)_T$ ; *f*)  $C_{v,m}$ ; *g*)  $(\partial A/\partial V)_T$ .

**4.9** Demuestre que  $(\partial U/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$  *a*) a partir de la ecuación de Gibbs para  $dU$  y *b*) a partir de (4.47) para  $(\partial U/\partial V)_T$ .

**4.10** Demuestre que  $(\partial U/\partial T)_P = C_p - PV\alpha$  *a*) a partir de  $dU = T dS - P dV$  y *b*) al sustituir (4.26) en (4.30).

**4.11** A partir de  $dH = T dS + V dP$ , demuestre que  $(\partial H/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - 1/\kappa$ .

**4.12** Considere sólidos, líquidos y gases no a alta presión. ¿Para cuáles es  $C_{p,m} - C_{v,m}$  usualmente más grande? ¿Y más pequeño?

**4.13** Verifique que  $[\partial(G/T)/\partial T]_P = -H/T^2$ . Ésta es la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

**4.14** Deduzca las ecuaciones en (4.31) para  $(\partial S/\partial T)_P$  y  $(\partial S/\partial T)_V$  a partir de las ecuaciones de Gibbs (4.33) y (4.34) para  $dU$  y  $dH$ .

**4.15** Muestre que  $\mu_j = (P - \alpha T \kappa^{-1})/C_V$ , donde  $\mu_j$  es el coeficiente de Joule.

**4.16** Cierto gas obedece la ecuación de estado  $PV_m = RT(1 + bP)$ , donde  $b$  es una constante. Demuestre que para este gas *a*)  $(\partial U/\partial V)_T = bP^2$ ; *b*)  $C_{P,m} - C_{V,m} = R(1 + bP)^2$ ; *c*)  $\mu_{JT} = 0$ .

**4.17** Con las ecuaciones (4.30), (4.42) y (4.48) demuestre que  $(\partial C_p/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ . Los volúmenes de sustancias aumentan casi linealmente con  $T$ , por lo que  $\partial^2 V/\partial T^2$  suele ser muy pequeña. En consecuencia, la dependencia de la presión de  $C_p$  casi siempre se ignora, a menos que se trabaje con presiones altas.

**4.18** El volumen de Hg en el intervalo de temperatura de 0 a 100°C a 1 atm está dado por  $V = V_0(1 + at + bt^2)$ , donde  $a = 0.18182 \times 10^{-3} \text{C}^{-1}$ ,  $b = 0.78 \times 10^{-8} \text{C}^{-2}$ , y donde  $V_0$  es el volumen a 0°C y  $t$  es la temperatura Celsius. La densidad del mercurio a 1 atm y 0°C es 13.595 g/cm<sup>3</sup>. *a*) Con el resultado del problema 4.17 calcule  $(\partial C_{P,m}/\partial P)_T$  de Hg a 25°C y 1 atm. *b*) Dado que  $C_{P,m} = 6.66 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para Hg a 1 atm y 25°C, estime  $C_{P,m}$  de Hg a 25°C y 10<sup>4</sup> atm.

**4.19** Para un líquido que obedece la ecuación de estado  $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT$  [ecuación (1.40)], encuentre expresiones para cada una de las siguientes propiedades en términos de las  $c$ ,  $C_p$ ,  $P$ ,  $T$  y  $V$ : *a*)  $C_p - C_V$ ; *b*)  $(\partial U/\partial V)_T$ ; *c*)  $(\partial S/\partial P)_T$ ; *d*)  $\mu_{JT}$ ; *e*)  $(\partial S/\partial T)_P$ ; *f*)  $(\partial G/\partial P)_T$ .

**4.20** Un proceso adiabático reversible es un proceso isoentrópico (entropía constante). *a*) Sea  $\alpha_S \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_S$ . Con la primera ecuación de Maxwell en (4.44) y las ecuaciones (1.32), (1.35) y (4.31) muestre que  $\alpha_S = -C_V \kappa / T V \alpha$ . *b*) Evalúe  $\alpha_S$  para un gas perfecto. Integre el resultado, suponiendo que  $C_V$  es constante, y verifique que obtenga la ecuación (2.76) para un proceso adiabático reversible en un gas perfecto. *c*) La compresibilidad adiabática es  $\kappa_S \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S$ . A partir de  $(\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S(\partial T/\partial P)_S$ , demuestre que  $\kappa_S = C_V \kappa / C_P$ .

**4.21** Como todos los gases ideales son perfectos (sección 4.4) y para un gas perfecto  $(\partial H/\partial P)_T = 0$  [ecuación (2.70)], se sigue que  $(\partial H/\partial P)_T = 0$  para un gas ideal. Verifique esto directamente de (4.48).

**4.22** Este problema encuentra una expresión aproximada para  $U_{\text{intermol}}$ , la contribución de las interacciones intermoleculares a  $U$ . Como el volumen  $V$  cambia con  $T$  constante, la distancia promedio entre las moléculas varía y por ello cambia la energía de interacción intermolecular. Las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica a  $U$  dependen de  $T$  pero no de  $V$  (sección 2.11). El volumen infinito corresponde a la distancia promedio infinita entre moléculas y en consecuencia a  $U_{\text{intermol}} = 0$ . Por tanto,  $U(T, V) - U(T, \infty) = U_{\text{intermol}}(T, V)$ . *a*) Verifique que  $U_{\text{intermol}}(T, V') = \int_{\infty}^{V'} (\partial U/\partial V)_T dV$ , donde la integración es con  $T$  constante y  $V'$  es un volumen particular. *b*) Con (4.57) muestre que, para un gas de Van der Waals,  $U_{\text{intermol,m}} = -a/V_m$ . (Ésta es sólo una aproximación burda porque omite el efecto de las repulsiones intermoleculares, que adquieren importancia en densidades elevadas.) *c*) Para moléculas pequeñas a medianas, los valores  $a$  de Van der Waals son por lo común de 10<sup>6</sup> a 10<sup>7</sup> cm<sup>6</sup> atm mol<sup>-2</sup> (sección 8.4). Calcule el intervalo habitual de  $U_{\text{intermol,m}}$  en un gas a 25°C y 1 atm. Repita con 25°C y 40 atm.

**4.23** *a*) En líquidos a 1 atm, las fuerzas de atracción intermoleculares hacen la principal contribución a  $U_{\text{intermol}}$ . Con la expresión de Van der Waals en el problema 4.22*b* y el valor  $a$  de Van der Waals de 1.34  $\times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  para Ar muestre que, en Ar líquido o gaseoso,

$$U_m \approx -(1.36 \times 10^5 \text{ J cm}^3/\text{mol}^2)/V_m + (12.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K})T + \text{const.}$$

*b*) Calcule las energías traslacional e intermolecular en Ar líquido y gaseoso a 1 atm y 87.3 K (el punto de ebullición normal). La densidad líquida es 1.38 g/cm<sup>3</sup> a 87 K. *c*) Estime  $\Delta U_m$  para la vaporización de Ar en su punto de ebullición normal y compare el resultado con el valor experimental de 5.8 kJ/mol.

## Sección 4.5

**4.24** ¿Verdadero o falso? *a*)  $\Delta G$  no está definida para un proceso en el cual  $T$  cambia. *b*)  $\Delta G = 0$  para un cambio de fase reversible con  $T$  y  $P$  constantes.

**4.25** Calcule  $\Delta G$  y  $\Delta A$  cuando 2.50 mol de un gas perfecto con  $C_{V,m} = 1.5R$  va de 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K.

**4.26** Para los procesos de los problemas 2.45*a*, *b*, *d*, *e* y *f*, indique si en cada caso  $\Delta A$  y  $\Delta G$  es positiva, cero o negativa.

**4.27** Calcule  $\Delta A$  y  $\Delta G$  cuando un mol de vapor de agua inicialmente a 200°C y 1 bar experimenta un proceso cíclico para el cual  $w = 145 \text{ J}$ .

**4.28** *a*) Encuentre  $\Delta G$  para la fusión de 50.0 g de hielo a 0°C y 1 atm. *b*) Encuentre  $\Delta G$  para el proceso de congelamiento de agua superenfriada del problema 3.14.

**4.29** Encuentre  $\Delta A$  y  $\Delta G$  cuando 0.200 mol de He(g) se mezcla a  $T$  y  $P$  constantes con 0.300 mol de O<sub>2</sub>(g) a 27°C. Suponga gases ideales.

**4.30** Suponga que 1.00 mol de agua inicialmente a 27°C y 1 atm experimenta un proceso cuyo estado final es 100°C y 50 atm. Use los datos dados antes de la ecuación (4.54) y la aproximación de que las variaciones de temperatura y presión de  $\alpha$ ,  $\kappa$  y  $C_p$  pueden ignorarse para calcular: *a*)  $\Delta H$ ; *b*)  $\Delta U$ ; *c*)  $\Delta S$ .

**4.31** Calcule  $\Delta G$  para una compresión isotérmica de 30.0 g de agua de 1.0 atm a 100.0 atm a 25°C; ignore la variación de  $V$  con  $P$ .

**4.32** Cierto gas obedece la ecuación de estado  $PV_m = RT(1 + bP + cP^2)$ , donde  $b$  y  $c$  son constantes. Encuentre expresiones para  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  para un cambio de estado de este gas de  $(P_1, T_1)$  a  $(P_2, T_2)$ ; ignore la dependencia de  $C_{P,m}$  de la temperatura y presión.

**4.33** Si 1.00 mol de agua a 30.00°C se comprime reversible y adiabáticamente desde 1.00 hasta 10.00 atm, calcule el volumen final con expresiones del problema 4.20 e ignorando la variación de la temperatura y presión en  $\kappa_S$ . Después calcule la temperatura final. Luego use la primera ley y la expresión  $(\partial V/\partial P)_S$  en el problema 4.20 para calcular  $\Delta U$ ; compare el resultado con la respuesta aproximada del problema 2.47. Vea la ecuación (4.54) y los datos que la preceden.

**4.34** Con un resultado del ejemplo después de la ecuación (4.55) obtenga una expresión de  $\Delta U$  para un gas que obedece la ecuación de Van der Waals y experimenta un cambio de estado.

## Sección 4.6

**4.35** ¿Verdadero o falso? *a*) El potencial químico  $\mu_i$  es una función de estado. *b*)  $\mu_i$  es una propiedad intensiva. *c*)  $\mu_i$  en una fase debe permanecer constante si  $T$ ,  $P$  y  $x_i$  permanecen constantes en la fase. *d*) Las unidades SI de  $\mu_i$  son J/mol. *e*) La definición de  $\mu_i$  para un sistema de una fase es  $\mu_i = (\partial G_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ . *f*) El potencial químico de la acetona líquida pura a 300 K y 1 bar es igual a  $G_m$  de acetona líquida a 300 K y 1 bar. *g*) El potencial químico del benceno en una solución de benceno y tolueno a 300 K y 1 bar debe ser igual a  $G_m$  de benceno puro a 300 K y 1 bar.

**4.36** Demuestre que  $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{S,P,n_{j \neq i}} = (\partial A/\partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}}$ .

**4.37** Con la ecuación (4.75) muestre que  $dq = T dS + \sum_i \mu_i dn_i$  para un sistema cerrado de una fase sólo con trabajo  $P$ - $V$  en equilibrio

mecánico y térmico. Esta expresión da  $dq$  durante una reacción química. Como la reacción es irreversible,  $dq \neq T dS$ .

### Sección 4.7

**4.38** ¿Verdadero o falso? a) El potencial químico del benceno en una solución de benceno y tolueno debe ser igual al potencial químico de tolueno en esa solución. b) El potencial químico de sacarosa en una solución de sacarosa en agua a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía molar de Gibbs de sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. c) El potencial químico de sacarosa en una solución saturada de sacarosa en agua a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía molar de Gibbs de sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. d) Si las fases  $\alpha$  y  $\beta$  están en equilibrio entre sí, el potencial químico de la fase  $\alpha$  debe ser igual al potencial químico de la fase  $\beta$ .

**4.39** Para cada uno de los siguientes sistemas cerrados, escriba la(s) condición(es) para el equilibrio químico entre fases: a) hielo en equilibrio con agua líquida; b) sacarosa sólida en equilibrio con solución acuosa saturada de sacarosa; c) sistema de dos fases compuesto de una solución saturada de éter en agua y una solución saturada de agua en éter; d) hielo en equilibrio con una solución acuosa de sacarosa, y e) sacarosa sólida y glucosa sólida en equilibrio con una solución acuosa de estos dos sólidos.

**4.40** Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, indique cuál sustancia, si la hay, tiene el potencial químico más alto: a)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 25°C y 1 atm contra  $\text{H}_2\text{O}(g)$  a 25°C y 1 atm; b)  $\text{H}_2\text{O}(s)$  a 0°C y 1 atm contra  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 0°C y 1 atm; c)  $\text{H}_2\text{O}(s)$  a -5°C y 1 atm contra  $\text{H}_2\text{O}(l)$  superenfriada a -5°C y 1 atm; d)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$  a 25°C y 1 atm contra  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(ac)$  en una solución acuosa no saturada a 25°C y 1 atm; e)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$  a 25°C y 1 atm contra  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(ac)$  en una solución saturada a 25°C y 1 atm; f)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$  a 25°C y 1 atm contra  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(ac)$  en una solución sobresaturada a 25°C y 1 atm. g) ¿Qué sustancia en a) tiene la  $G_m$  más grande?

**4.41** Demuestre que, para hielo en equilibrio con agua líquida a 0°C y 1 atm, la condición de igualdad de potenciales químicos es equivalente a  $\Delta G = 0$  para  $\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ .

### Sección 4.8

**4.42** Dé el valor del coeficiente estequiométrico  $\nu$  para cada especie en la reacción  $\text{C}_3\text{H}_8(g) + 5\text{O}_2(g) \rightarrow 3\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ .

**4.43** Escriba la condición de equilibrio químico para  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  en un sistema cerrado.

**4.44** Suponga que en la reacción  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ , un sistema cerrado contiene al principio 5.80 mol de  $\text{O}_2$  y 6.20 mol de  $\text{O}_3$ . En un momento posterior están presentes 7.10 mol de  $\text{O}_3$ . ¿Cuál es  $\xi$  en ese momento?

### General

**4.45** Para  $\text{H}_2\text{O}(s)$  a 0°C y 1 atm, y  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 0°C y 1 atm, ¿cuál de las siguientes cantidades debe ser igual para las dos fases? a)  $S_m$ ; b)  $U_m$ ; c)  $H_m$ ; d)  $G_m$ ; e)  $\mu$ ; f)  $V_m$ .

**4.46** Considere un sistema de dos fases que consiste en agua líquida en equilibrio con vapor de agua; el sistema se mantiene en un baño a temperatura constante. a) Suponga que se incrementa el volumen del sistema de manera reversible, manteniendo  $T$  y  $P$  constantes, causando que parte del líquido se vaporice. Indique si cada una de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{univ}}$  y  $\Delta G$  es positiva, cero o negativa. b) Suponga que de manera repentina se remueve parte del vapor de agua, manteniendo constantes  $T$  y  $V$ . Esto reduce la presión por debajo de la presión de vapor de equilibrio del agua, y el agua líquida se evaporará con  $T$

y  $V$  constantes hasta que se restaure la presión de vapor de equilibrio. En este proceso de vaporación indique si cada una de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{univ}}$  y  $\Delta A$  es positiva, cero o negativa.

**4.47** Para cada uno de los siguientes procesos, indique cuál de  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{univ}}$ ,  $\Delta A$  y  $\Delta G$  debe ser cero. a) Un gas no ideal experimenta un ciclo de Carnot. b) Se quema hidrógeno en un calorímetro adiabático de volumen fijo. c) Un gas no ideal experimenta una expansión de Joule-Thomson. d) Se funde hielo a 0°C y 1 atm.

**4.48** Dé un ejemplo de un líquido con una  $(\partial U/\partial V)_T$  negativa.

**4.49** Proporcione el nombre de cada una de estas tres letras griegas e indique la cantidad termodinámica que cada una representa: a)  $\nu$ ; b)  $\mu$ ; c)  $\xi$ ; d)  $\alpha$ ; e)  $\kappa$ ; f)  $\rho$ .

**4.50** Dé las condiciones de aplicabilidad de cada una de estas ecuaciones: a)  $dU = dq + dw$ ; b)  $dU = T dS - P dV$ ; c)  $dU = T dS - P dV + \sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$ .

**4.51** Dé las unidades de SI de a)  $\Delta G$ ; b)  $\Delta S_m$ ; c)  $C_p$ ; d)  $\mu_i$ .

**4.52** Para un sistema cerrado con sólo trabajo  $P$ - $V$ , a) escriba la ecuación que da la condición de equilibrio de fases; b) escriba la ecuación que da la condición de equilibrio químico. c) Explique por qué  $dG = 0$  no es la respuesta para a) y b).

**4.53** Para un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  y mantenido a  $T$  y  $P$  constantes, demuestre que  $dS = dq/T - dG/T$  para un cambio material irreversible. (Sugerencia: Empiece con  $G \equiv H - TS$ .)

**4.54** Una ecuación para  $G_m$  de una sustancia pura como función de  $T$  y  $P$  (o de  $A_m$  como función de  $T$  y  $V$ ) se denomina **ecuación de estado fundamental**. A partir de una ecuación de estado fundamental es posible calcular todas las propiedades termodinámicas de una sustancia. Expresé cada una de las siguientes propiedades en términos de  $G_m$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $(\partial G/\partial T)_P$ ,  $(\partial G/\partial P)_T$ ,  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P$ ,  $(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T$ , y  $\partial^2 G_m/\partial P \partial T$ . a)  $S_m$ ; b)  $V_m$ ; c)  $H_m$ ; d)  $U_m$ ; e)  $C_{p,m}$ ; f)  $C_{v,m}$ ; g)  $\alpha$ ; h)  $\kappa$ . [Con ecuaciones semejantes a (4.60) y (4.63) para  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , y datos experimentales de  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa$ , se puede elaborar una ecuación de estado fundamental de forma  $G_m = f(T, P)$ , donde a  $U$  y  $S$  se les asigna de manera arbitraria a cada una un valor de cero en algún estado de referencia, el cual suele tomarse como el líquido en el punto triple. Se han elaborado ecuaciones de estado fundamentales precisas para varios fluidos. Para el fluido  $\text{H}_2\text{O}$ , la ecuación de estado fundamental contiene aproximadamente 50 parámetros cuyos valores se ajustan para dar buenas concordancias con los datos experimentales; véase A. Saul y W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537 (1989); P. G. Hill, *ibid.*, **19**, 1233 (1990).]

**4.55** Cuando 3.00 mol de cierto gas se calientan de manera reversible desde 275 K y 1 bar hasta 375 K y 1 bar,  $\Delta S$  es 20.0 J/K. Si 3.00 mol de este gas se calientan de manera irreversible de 275 K y 1 bar a 375 K y 1 bar, ¿ $\Delta S$  será menor, igual o mayor que 20.0 J/K?

**4.56** Para cada uno de los siguientes conjuntos de cantidades, todas ellas salvo una tienen algo en común. Indique qué tienen en común y señale la cantidad que no pertenece a las otras. (En algunos casos puede ser posible más de una respuesta para la propiedad en común.) a)  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $U$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $G$ ,  $A$ ,  $V$ ; b)  $H$ ,  $U$ ,  $G$ ,  $S$ ,  $A$ .

**4.57** Para cada uno de los siguientes enunciados, indique la(s) función(es) de estado que se describe(n). a) Permite encontrar las tasas de cambio de la entalpía y de la entropía respecto de la temperatura a presión constante. b) Determinan si la sustancia  $i$  en la fase  $\alpha$  está en equilibrio de fases con  $i$  y la fase  $\beta$ . c) Permite determinar las tasas de cambio de  $U$  y  $S$  respecto de  $T$  con  $V$  constante. d) Se maximiza cuando un sistema aislado alcanza el equilibrio. e) Se maximiza cuando un sistema alcanza el equilibrio. f) Se reduce al mínimo cuando

un sistema cerrado capaz sólo de trabajo  $P$ - $V$  y mantenido a  $T$  y  $P$  constantes alcanza el equilibrio.

**4.58** ¿Verdadero o falso? *a)*  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$  para todos los gases. *b)*  $C_p - C_v = TV\alpha^2/\kappa$  para toda sustancia. *c)*  $\Delta G$  es siempre cero para un proceso reversible en un sistema cerrado capaz sólo de trabajo  $P$ - $V$ . *d)* La energía de Gibbs de un sistema cerrado con sólo trabajo  $P$ - $V$  siempre se reduce al mínimo en equilibrio. *e)* El trabajo realizado por un sistema cerrado puede exceder la reducción en la energía interna del sistema. *f)* Para un proceso irreversible, isotérmico e isobárico en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ ,  $\Delta G$  debe ser negativa.

*g)*  $G_{\text{sist}} + G_{\text{alr}}$  es constante en todo proceso. *h)*  $\Delta S$  es positiva en todo proceso irreversible. *i)*  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}}$  es positivo en todo proceso irreversible. *j)*  $\Delta(TS) = S\Delta T + T\Delta S$ . *k)*  $\Delta(U - TS) = \Delta U - \Delta(TS)$ . *l)*  $(\partial V/\partial T)_P = \Delta V/\Delta T$ , para un proceso a presión constante. *m)* Si un sistema permanece en equilibrio térmico y mecánico durante un proceso, entonces su  $T$  y  $P$  son constantes durante el proceso. *n)* La entropía  $S$  de un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  siempre se maximiza en equilibrio. *o)* Si  $a > b$ , entonces debe tenerse  $ka > kb$ , donde  $k$  es una constante distinta de cero.

# Funciones termodinámicas normales de reacción

Para la reacción química  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , encontramos la condición para el equilibrio químico como  $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$  [ecuación (4.98)]. Para aplicar de manera eficaz esta condición a reacciones se necesitan tablas de propiedades termodinámicas (como  $G$ ,  $H$  y  $S$ ) para sustancias individuales. El principal tema de este capítulo es cómo usar datos experimentales para construir dichas tablas. En ellas, las propiedades son para sustancias en un estado llamado normal, por lo que este capítulo empieza por definir el estado normal (sección 5.1). A partir de las tablas de propiedades termodinámicas de estado normal es posible calcular los cambios de entalpía, entropía y energía de Gibbs normales para reacciones químicas. En los capítulos 6 y 11 se ve cómo calcular las constantes de equilibrios para reacciones a partir de estos cambios de propiedades de estado normal.

## 5.1 ESTADOS NORMALES DE SUSTANCIAS PURAS

El **estado normal** de una sustancia pura se define de la manera siguiente. En un sólido puro o un líquido puro, el estado normal se define como el estado con presión  $P = 1$  bar [ecuación (1.11)] y temperatura  $T$ , donde  $T$  es alguna temperatura de interés. Así, para cada valor de  $T$  hay un estado normal único para una sustancia pura. El símbolo para un estado normal es el símbolo de grado (que se lee generalmente “cero” o “normal”), con la temperatura como subíndice. Por ejemplo, el volumen molar de un sólido o líquido puro a 1 bar y 200 K se simboliza mediante  $V_{m,200}^\circ$ , donde el símbolo de grado indica la presión normal de 1 bar y 200 representa a 200 K. En un gas puro, el estado normal a temperatura  $T$  se elige como el estado donde  $P = 1$  bar y el gas se comporta como un gas ideal. Como los gases reales no se comportan de manera ideal a 1 bar, el estado normal de un gas puro es un estado ficticio. El cálculo de las propiedades del gas en el estado normal ficticio a partir de las propiedades del gas real se ve en la sección 5.4. En resumen, los estados normales de sustancias puras son:

$$\begin{array}{ll} \text{Sólido o líquido:} & P = 1 \text{ bar, } T \\ \text{Gas:} & P = 1 \text{ bar, } T, \text{ gas ideal} \end{array} \quad (5.1)^*$$

La presión de estado normal se denota con  $P^\circ$ :

$$P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (5.2)^*$$

Los estados normales para componentes de soluciones se analizan en los capítulos 9 y 10.

## 5.2 ENTALPÍA NORMAL DE REACCIÓN

En una reacción química, la **entalpía (cambio) normal de reacción**  $\Delta H_T^\circ$  se define como el cambio de entalpía en el proceso de transformar coeficientes estequiométricos de moles de los reactivos puros, separados, cada uno en su estado normal a temperatura  $T$ , en coeficientes estequiométricos de moles de productos puros, separados, cada uno en su estado normal a la

### SUMARIO

- 5.1 Estados normales de sustancias puras
- 5.2 Entalpía normal de reacción
- 5.3 Entalpía normal de formación
- 5.4 Determinación de entalpías normales de formación y de reacción
- 5.5 Dependencia de las temperaturas de los calores de reacción
- 5.6 Obtener un ajuste polinómico con una hoja de cálculo
- 5.7 Entropías convencionales y la tercera ley
- 5.8 Energía de Gibbs normal de reacción
- 5.9 Tablas termodinámicas
- 5.10 Cálculo de propiedades termodinámicas
- 5.11 La inalcanzabilidad del cero absoluto
- 5.12 Resumen

misma temperatura  $T$ . A menudo  $\Delta H_T^\circ$  recibe el nombre de *calor de reacción*. (Algunas veces se utiliza el símbolo  $\Delta_r H_T^\circ$  para  $\Delta H_T^\circ$ , donde el subíndice  $r$  representa “reacción”). La cantidad  $\Delta U_T^\circ$  se define de manera similar.

En la reacción



el cambio de entalpía normal  $\Delta H_T^\circ$  es

$$\Delta H_T^\circ \equiv cH_{m,T}^\circ(C) + dH_{m,T}^\circ(D) - aH_{m,T}^\circ(A) - bH_{m,T}^\circ(B)$$

donde  $H_{m,T}^\circ(C)$  es la entalpía molar de la sustancia C en su estado normal a temperatura  $T$ . Para la reacción general [ecuación (4.94)]

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$$

se tiene

$$\Delta H_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ \quad (5.3)^*$$

donde los  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos (positivos para productos y negativos para reactivos) y  $H_{m,T,i}^\circ$  es la entalpía molar de  $A_i$  en su estado normal a  $T$ . Por ejemplo,  $\Delta H_T^\circ$  para  $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$  es

$$\Delta H_T^\circ = 12H_{m,T}^\circ(CO_2, g) + 6H_{m,T}^\circ(H_2O, l) - 2H_{m,T}^\circ(C_6H_6, l) - 15H_{m,T}^\circ(O_2, g)$$

Las letras  $l$  y  $g$  denotan los estados líquidos y gaseosos.

Como los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$  en (5.3) son adimensionales, las unidades de  $\Delta H_T^\circ$  son las mismas que las de  $H_{m,T,i}^\circ$ , a saber, J/mol o cal/mol. El subíndice  $T$  en  $\Delta H_T^\circ$  se omite a menudo. Como  $\Delta H_T^\circ$  es una cantidad molar, es mejor escribirla como  $\Delta H_{m,T}^\circ$ . Sin embargo, el subíndice  $m$  suele omitirse, y no es necesario preocuparse por incluirlo.

Advierta que  $\Delta H^\circ$  depende de la manera de escribir la reacción. Para



la entalpía normal de reacción  $\Delta H_T^\circ$  [ecuación (5.3)] es el doble que para



porque cada número estequiométrico  $\nu_i$  en (5.4) es el doble del  $\nu_i$  correspondiente en (5.5). Aunque no se puede tener la mitad de una molécula, es posible contar con un mol de  $O_2$ , por lo que (5.5) es una manera válida de escribir una reacción en termodinámica química. En (5.4) se encuentra  $\Delta H_{298}^\circ = -572$  kJ/mol, en tanto que para (5.5)  $\Delta H_{298}^\circ = -286$  kJ/mol, donde 298 representa 298.15 K. El factor  $\text{mol}^{-1}$  en  $\Delta H^\circ$  indica que se da el cambio de entalpía normal por mol de reacción tal como se escribe, donde la cantidad de reacción ocurrida se mide con  $\xi$ , la extensión de la reacción (sección 4.8). Un valor  $\Delta H^\circ$  es para  $\xi = 1$  mol. Como  $\Delta n_i = \nu_i \xi$  [ecuación (4.95)], cuando  $\xi = 1$  mol en (5.4), se producen 2 moles de  $H_2O$ ; mientras que cuando  $\xi = 1$  mol en (5.5), se produce 1 mol de  $H_2O$ .

Se quiere tener la facilidad de calcular  $\Delta H^\circ$  de una reacción a partir de datos termodinámicos tabulados para reactivos y productos. La definición (5.3) de  $\Delta H_T^\circ$  contiene la entalpía molar de estado normal  $H_{m,T}^\circ$  de cada especie a  $T$ . Sin embargo, las leyes de la termodinámica sólo permiten medir *cambios* de entalpías, energías internas y entropías ( $\Delta H$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$ ). Por tanto, la termodinámica no proporciona valores absolutos de  $U$ ,  $H$  y  $S$ , sino sólo valores relativos, y no es posible tabular entalpías absolutas de sustancias. En cambio, se tabulan entalpías de formación normales. La siguiente sección define las entalpías de formación normales  $\Delta_f H_{T,i}^\circ$  de la sustancia  $i$  y muestra que  $\Delta H_T^\circ$  de la ecuación (5.3) está dada por  $\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ$ .

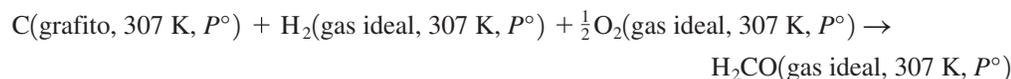
### Abreviaturas de fase

Las letras  $s$ ,  $l$  y  $g$  representan sólido, líquido y gas. Los sólidos que tienen una estructura ordenada en el nivel molecular se denominan cristalinos (abreviado *cr*), mientras que los sólidos con una estructura desordenada se llaman amorfos (abreviado *am*). El término **fase condensada** (abreviado *cd*) significa ya sea un sólido o un líquido; **fase fluida** (abreviada *fl*) significa ya sea un líquido o un gas.

### 5.3 ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN

La **entalpía normal de formación** (o **calor normal de formación**)  $\Delta_f H_T^\circ$  de una sustancia pura a temperatura  $T$  es  $\Delta H^\circ$  para el proceso en el cual un mol de la sustancia en su estado normal a  $T$  se forma a partir de los elementos separados correspondientes a  $T$ , con cada elemento en su forma de referencia. La **forma de referencia** (o **fase de referencia**) de un elemento a temperatura  $T$  suele tomarse como la forma del elemento que sea más estable a  $T$  y a una presión de 1 bar.

Por ejemplo, la entalpía normal de formación de formaldehído gaseoso  $\text{H}_2\text{CO}(g)$  a 307 K, simbolizado mediante  $\Delta_f H_{307, \text{H}_2\text{CO}(g)}^\circ$ , es el cambio de entalpía normal  $\Delta H_{307}^\circ$  para el proceso.



Los gases de la izquierda están en sus estados normales, lo cual significa que están separados, cada uno en su estado puro a presión normal  $P^\circ = 1$  bar y 307 K. A 307 K y 1 bar, las formas estables de hidrógeno y oxígeno son  $\text{H}_2(g)$  y  $\text{O}_2(g)$ , por lo que  $\text{H}_2(g)$  y  $\text{O}_2(g)$  se toman como las formas de referencia del hidrógeno y el oxígeno. A 307 K y 1 bar, la forma más estable del carbono es el grafito, no diamante, por lo que el grafito aparece en la reacción de formación.

Considere  $\Delta_f H^\circ$  de  $\text{HBr}(g)$ . A 1 bar,  $\text{Br}_2$  hierve a 331.5 K. Por tanto,  $\Delta_f H_{330}^\circ$  de  $\text{HBr}(g)$  implica que  $\text{Br}_2$  líquido a 330 K y 1 bar reacciona con el estado normal  $\text{H}_2(g)$ , en tanto que  $\Delta_f H_{335}^\circ$  de  $\text{HBr}(g)$  implica que reacciona  $\text{Br}_2$  de estado normal gaseoso.

Como los valores de  $\Delta_f H^\circ$  son *cambios* de entalpías, se determinan a partir de datos experimentales y ecuaciones termodinámicas; para detalles, consulte la sección 5.4.

Para un elemento en su forma de referencia,  $\Delta_f H_T^\circ$  es cero. Por ejemplo,  $\Delta_f H_{307}^\circ$  de grafito es, por definición,  $\Delta H^\circ$  de la reacción  $\text{C}(\text{grafito}, 307 \text{ K}, P^\circ) \rightarrow \text{C}(\text{grafito}, 307 \text{ K}, P^\circ)$ . Nada pasa en este “proceso”, por lo que su  $\Delta H^\circ$  es cero. Para el diamante,  $\Delta_f H_{307}^\circ$  no es cero, es  $\Delta H^\circ$  de  $\text{C}(\text{grafito}, 307 \text{ K}, P^\circ) \rightarrow \text{C}(\text{diamante}, 307 \text{ K}, P^\circ)$ , cuyo valor experimental es 1.9 kJ/mol.

Aunque una forma particular de una sustancia quizá no sea estable a temperatura  $T$  y 1 bar, aún es posible usar datos experimentales y ecuaciones termodinámicas para encontrar  $\Delta_f H_T^\circ$  de esa forma. Por ejemplo,  $\text{H}_2\text{O}(g)$  no es estable a 25°C y 1 bar, pero sirve para medir el calor de vaporización de agua líquida a 25°C para encontrar  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ; consulte los detalles en la sección 5.10.

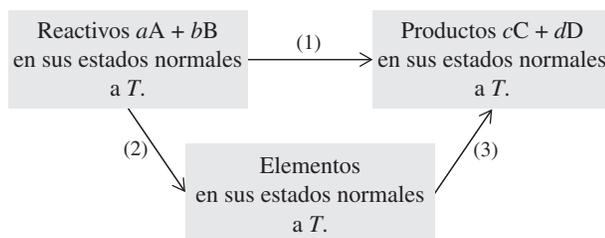
A continuación se demuestra que el cambio de entalpía normal  $\Delta H_T^\circ$  para una reacción química está dado por

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ \quad (5.6)^*$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la sustancia  $i$  en la reacción y  $\Delta_f H_{T,i}^\circ$  es la entalpía normal de formación de sustancia  $i$  a temperatura  $T$ .

Para demostrar (5.6), considere la reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , donde  $a, b, c$  y  $d$  son los coeficientes estequiométricos absolutos, y A, B, C y D son sustancias. La figura 5.1 muestra dos trayectorias isotérmicas diferentes de reactivos a productos en sus estados normales. El paso 1 es una conversión directa de reactivos a productos. El paso 2 es una conversión de reactivos a elementos en sus formas de referencia. El paso 3 es una conversión de elementos en productos. (Desde luego, los mismos elementos producidos por la descomposición de los reactivos formarán los productos.) Como  $H$  es una función de estado,  $\Delta H$  es independiente de la trayectoria y  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ . Se tiene  $\Delta H_1 = \Delta H_T^\circ$  para la reacción. El inverso del proceso 2 formaría  $aA + bB$  a partir de sus elementos; por tanto,

$$-\Delta H_2 = a \Delta_f H_T^\circ(A) + b \Delta_f H_T^\circ(B)$$



**Figura 5.1**

Pasos para relacionar  $\Delta H^\circ$  de una reacción con  $\Delta_f H^\circ$  de reactivos y productos.

donde  $\Delta_f H_T^\circ(A)$  es la entalpía normal de formación de la sustancia A a temperatura  $T$ . El paso 3 es la formación de  $cC + dD$  a partir de sus elementos, por lo que

$$\Delta H_3 = c \Delta_f H_T^\circ(C) + d \Delta_f H_T^\circ(D)$$

La relación  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$  se vuelve

$$\Delta H_T^\circ = -a \Delta_f H_T^\circ(A) - b \Delta_f H_T^\circ(B) + c \Delta_f H_T^\circ(C) + d \Delta_f H_T^\circ(D)$$

que es la ecuación (5.6) para la reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , pues los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$  son negativos para los reactivos.

Hay muchas más reacciones químicas que sustancias químicas. En vez de tener que medir y tabular  $\Delta H^\circ$  por cada posible reacción química,  $\Delta H^\circ$  se calcula con (5.6) a partir de valores  $\Delta_f H^\circ$  tabulados de las sustancias implicadas siempre que se haya determinado  $\Delta_f H^\circ$  de sustancia. La siguiente sección indica cómo medir  $\Delta_f H^\circ$ .

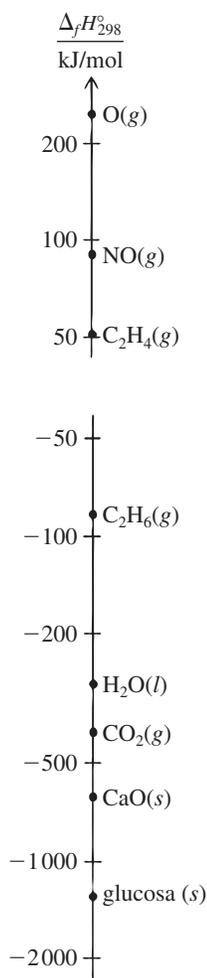


Figura 5.2

Valores de  $\Delta_f H_{298}^\circ$ . Las escalas son logarítmicas.

## 5.4 DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS NORMALES DE FORMACIÓN Y DE REACCIÓN

### Medición de $\Delta_f H^\circ$

La cantidad  $\Delta_f H_{T,i}^\circ$  es  $\Delta H^\circ$  para convertir isotérmicamente elementos puros en sus estados normales en sus formas de referencia en un mol de sustancia  $i$  de estado normal. Para encontrar  $\Delta_f H_{T,i}^\circ$  se siguen los siguientes pasos:

1. Si cualquiera de los elementos implicados es un gas a  $T$  y 1 bar, se calcula  $\Delta H$  para la transformación hipotética de cada elemento gaseoso a partir del gas ideal a  $T$  y 1 bar en un gas real a  $T$  y 1 bar. Este paso es necesario porque el estado normal de un gas es el gas ideal hipotético a 1 bar, en tanto que sólo existen gases reales a 1 bar. El procedimiento para este cálculo se da al final de esta sección.
2. Se mide  $\Delta H$  al mezclar los elementos puros a  $T$  y 1 bar.
3. Con  $\Delta H = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dP$  [ecuación (4.63)] se encuentra  $\Delta H$  para llevar la mezcla de  $T$  y 1 bar a las condiciones en las cuales se planea efectuar la reacción con que se forma la sustancia  $i$ . (Por ejemplo, en la combustión de un elemento con oxígeno, se podría desear que la presión inicial fuera de 30 atm.)
4. Con un calorímetro (véase después el ejemplo 5.1) se mide el  $\Delta H$  de la reacción en la cual el compuesto se forma a partir de elementos mezclados.
5. Con (4.63) se encuentra  $\Delta H$  para llevar el compuesto del estado en el cual se formó en el paso 4 a  $T$  y 1 bar.
6. Si el compuesto  $i$  es un gas, se calcula  $\Delta H$  para la transformación hipotética de  $i$  de un gas real a un gas ideal a  $T$  y 1 bar.

El resultado neto de estos seis pasos es la conversión de elementos de estado normal a  $T$  al estado normal  $i$  a  $T$ . La entalpía normal de formación  $\Delta_f H_{T,i}^\circ$  es la suma de estas seis  $\Delta H$ . La principal contribución por mucho proviene del paso 4, pero el trabajo de precisión abarca todos los pasos.

Una vez encontrado  $\Delta_f H_i^\circ$  a una temperatura, su valor a cualquier otra temperatura se calcula con datos de  $C_p$  para  $i$  y sus elementos (véase la sección 5.5). Casi todas las tablas termodinámicas listan  $\Delta_f H^\circ$  a 298.15 K (25°C). Algunas tablas listan  $\Delta_f H^\circ$  a otras temperaturas. En la figura 5.2 se grafican algunos valores de  $\Delta_f H_{298}^\circ$ . En el apéndice se presenta una tabla de  $\Delta_f H_{298}^\circ$ . Una vez elaborada una tabla de este tipo, la ecuación (5.6) sirve para encontrar  $\Delta H_{298}^\circ$  de cualquier reacción cuyas especies estén tabuladas.

### EJEMPLO 5.1 Cálculo de $\Delta H^\circ$ a partir de datos de $\Delta_f H^\circ$

Encuentre  $\Delta H_{298}^\circ$  para la combustión de un mol del aminoácido más sencillo, glicina,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , de acuerdo con



La sustitución de los valores  $\Delta_f H_{298}^\circ$  del apéndice en  $\Delta H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ$  [ecuación (5.6)] da  $\Delta H_{298}^\circ$  como

$$\left[ \frac{1}{2}(0) + \frac{5}{2}(-285.830) + 2(-393.509) - (-528.10) - \frac{9}{4}(0) \right] \text{ kJ/mol} \\ = -973.49 \text{ kJ/mol}$$

### Ejercicio

Con los datos del apéndice determine  $\Delta H_{298}^\circ$  para la combustión de un mol de sucrosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(s)$ , para  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . (Respuesta:  $-5\,644.5 \text{ kJ/mol}$ .)

### Calorimetría

Para realizar el paso 4 del procedimiento anterior con que se determina  $\Delta_f H^\circ$  de un compuesto, se debe medir  $\Delta H$  para una reacción química que forma el compuesto a partir de sus elementos. En ciertos compuestos esto se efectúa en un calorímetro. Se considerará la medición de  $\Delta H$  para reacciones químicas en general, no sólo para reacciones de formación.

El tipo de reacción más común estudiado de manera calorimétrica es la combustión. También se miden los calores de hidrogenación, halogenación, neutralización, solución, dilución, mezcla, transiciones de fase, etc. Las capacidades caloríficas se determinan también en un calorímetro. Las reacciones donde algunas de las especies son gases (por ejemplo, reacciones de combustión) se estudian en un calorímetro de volumen constante. Las reacciones que no implican gases se estudian en un calorímetro de presión constante.

La **entalpía normal de combustión**  $\Delta_c H_T^\circ$  de una sustancia es  $\Delta H_T^\circ$  para la reacción en la cual un mol en la sustancia se quema en  $\text{O}_2$ . Por ejemplo,  $\Delta_c H^\circ$  para glicina sólida es  $\Delta H^\circ$  para la reacción (5.7). En la figura 5.3 se grafican algunos valores de  $\Delta_c H_{298}^\circ$ .

Con una **bomba calorimétrica adiabática** (figura 5.4) se miden calores de combustión. Considere que R representa la mezcla de reactivos, P la mezcla de productos y K las paredes de la bomba más el baño de agua de los alrededores. Suponga que se empieza con los reactivos a  $25^\circ\text{C}$ . Considere que el aumento de temperatura medido debido a la reacción es  $\Delta T$ . Sea el sistema la bomba, su contenido y el baño de agua de los alrededores. Este sistema está térmicamente aislado y no hace trabajo sobre los alrededores (salvo una cantidad completamente insignificante del trabajo hecho por la expansión del baño de agua cuando aumenta la temperatura). Por tanto,  $q = 0$  y  $w = 0$ . Así,  $\Delta U = 0$  para la reacción, como se notó en el paso a) de la figura 5.4.

Después de que el aumento de temperatura  $\Delta T$  debido a la reacción se mide con precisión, se enfría de nuevo el sistema hasta  $25^\circ\text{C}$ . Después se mide la cantidad de energía eléctrica  $U_{e1}$  que debe suministrarse para elevar la temperatura del sistema de  $25^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C} + \Delta T$ ; éste es el

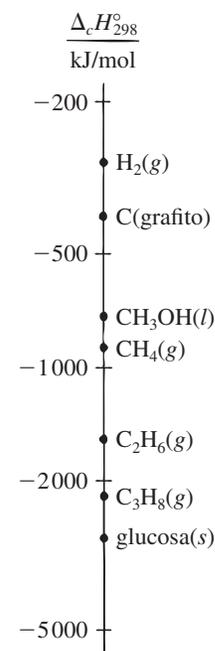


Figura 5.3

Entalpías normales de combustión a  $25^\circ\text{C}$ . La escala es logarítmica. Los productos son  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(l)$ .

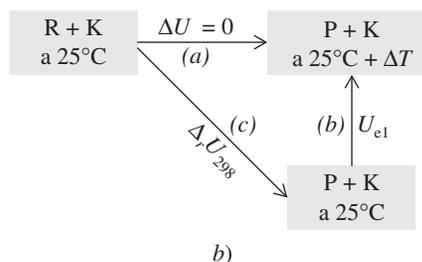
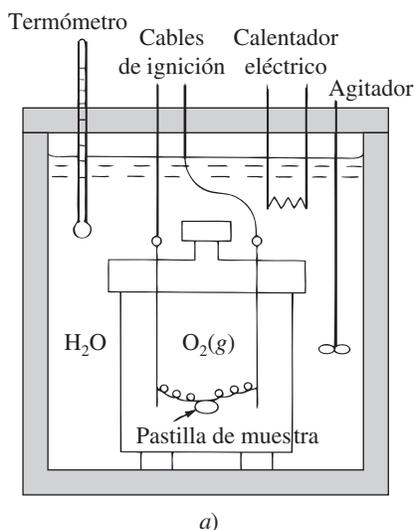


Figura 5.4

a) Bomba calorimétrica adiabática. Las paredes sombreadas son adiabáticas. b) Relaciones energéticas para este calorímetro.

paso *b*) en la figura 5.4. Se tiene  $\Delta U_b = U_{el} = VIt$ , donde  $V$ ,  $I$  y  $t$  son el voltaje, la corriente y el tiempo.

La cantidad deseada  $\Delta_r U_{298}$  (donde  $r$  significa reacción) se muestra como el paso *c*). El cambio en la función de estado  $U$  debe ser el mismo para la trayectoria (*a*) como para la trayectoria (*c*) + (*b*), pues estas trayectorias conectan los mismos dos estados. Así,  $\Delta U_a = \Delta U_c + \Delta U_b$  y  $0 = \Delta_r U_{298} + U_{el}$ . En consecuencia,  $\Delta_r U_{298} = -U_{el}$ , y la  $U_{el}$  medida permite encontrar  $\Delta_r U_{298}$ .

En vez de usar  $U_{el}$  puede emplearse otro procedimiento. Se ha visto que  $\Delta_r U_{298} = -\Delta U_b$  [figura 5.4*b*)]. Si se imagina efectuar el paso *b*) suministrando calor  $q_b$  al sistema  $K + P$  (en vez de usar energía eléctrica), entonces se tendría  $\Delta U_b = q_b = C_{K+P} \Delta T$ , donde  $C_{K+P}$  es la capacidad calorífica promedio del sistema  $K + P$  sobre el intervalo de temperatura. Así,

$$\Delta_r U_{298} = -C_{K+P} \Delta T \quad (5.8)$$

Para encontrar  $C_{K+P}$  se repite el experimento de combustión en el mismo calorímetro con ácido benzoico, cuya  $\Delta U$  de combustión se conoce con exactitud. Para la quema de ácido benzoico, considere que  $\Delta_r U'_{298}$ ,  $P'$ ,  $\Delta T'$  denotan  $\Delta U_{298}$  de la reacción, los productos de la reacción y el aumento de temperatura. De manera similar a la ecuación (5.8) se tiene  $\Delta_r U'_{298} = -C_{K+P'} \Delta T'$ . La medición de  $\Delta T'$  y el cálculo de  $\Delta_r U'_{298}$  a partir de la  $\Delta U$  conocida de combustión de ácido benzoico da la capacidad calorífica  $C_{K+P'}$ . Los intervalos de temperatura sobre los cuales se efectúan las dos combustiones son semejantes. Además, la contribución principal a  $C_{K+P'}$  y  $C_{K+P}$  viene de las paredes de la bomba y del baño de agua. Por estas razones, es una excelente aproximación considerar  $C_{K+P'} = C_{K+P}$ . (En trabajo preciso, la diferencia entre las dos se calcula con las capacidades caloríficas conocidas de los productos de combustión.) Si se conoce  $C_{K+P}$ ,  $\Delta_r U_{298}$  se determina de la ecuación (5.8).

Para encontrar el cambio de energía interna normal  $\Delta U_{298}^\circ$  de la reacción se deben permitir los cambios en  $U_R$  y  $U_P$  que operan cuando los reactivos y los productos se llevan de los estados que ocurren en el calorímetro a sus estados normales. Esta corrección es por lo común de aproximadamente 0.1 por ciento en reacciones de combustión.

[Un análisis similar al de la figura 5.4*b*) permite estimar la temperatura de una flama. Véase el problema 5.60.]

En reacciones que no implican gases es posible usar un calorímetro adiabático de presión constante. El análisis se asemeja al de la bomba calorimétrica adiabática, excepto que  $P$  se mantiene fija en vez de  $V$  y se mide la  $\Delta H$  de la reacción, no  $\Delta U$ .

## EJEMPLO 5.2 Cálculo de $\Delta_c U^\circ$ a partir de datos calorimétricos

La combustión de 2.016 g de glucosa sólida ( $C_6H_{12}O_6$ ) a  $25^\circ\text{C}$  en una bomba calorimétrica adiabática con una capacidad calorífica de  $9\,550\text{ J/K}$  da un aumento de temperatura de  $3.282^\circ\text{C}$ . Encuentre  $\Delta_c U_{298}^\circ$  de glucosa sólida.

Se ignora la capacidad calorífica de los productos y la ecuación (5.8) da  $\Delta U = -(9\,550\text{ J/K})(3.282\text{ K}) = -31.34\text{ kJ}$  para la combustión de 2.016 g de glucosa. El experimentador quemó  $(2.016\text{ g})/(180.16\text{ g/mol}) = 0.01119\text{ mol}$ . En consecuencia,  $\Delta U$  por mol de glucosa quemada es  $(-31.34\text{ kJ})/(0.01119\text{ mol}) = -2\,801\text{ kJ/mol}$ , y esto es  $\Delta_c U_{298}^\circ$  si se ignora la diferencia entre las condiciones del calorímetro y las del estado normal.

### Ejercicio

Si se queman 1.247 g de glucosa en una bomba calorimétrica adiabática cuya capacidad calorífica es  $11.45\text{ kJ/K}$ , ¿cuál será el aumento de temperatura? (Respuesta:  $1.693\text{ K}$ .)

### Relación entre $\Delta H^\circ$ y $\Delta U^\circ$

El estudio calorimétrico de una reacción da ya sea  $\Delta U^\circ$  o  $\Delta H^\circ$ . El uso de  $H \equiv U + PV$  permite la interconversión entre  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$ . En un proceso con presión constante,  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ . Como la presión normal  $P^\circ$  [ecuación (5.2)] es la misma para todas las sustancias, la conversión de reactivos de estado normal puro en productos es un proceso con presión constante, y para una reacción se tiene

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + P^\circ \Delta V^\circ \quad (5.9)$$

De manera similar a  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$  [ecuación (5.3)], los cambios en el volumen y energía interna del estado normal para una reacción están dados por  $\Delta V^\circ = \sum_i \nu_i V_{m,i}^\circ$  y  $\Delta U^\circ = \sum_i \nu_i U_{m,i}^\circ$ . Una suma como  $\sum_i \nu_i U_{m,i}^\circ$  parece abstracta, pero cuando se observa  $\sum_i \nu_i \dots$ , esto se traduce como “productos menos reactivos”, pues el número estequiométrico  $\nu_i$  es positivo para productos y negativo para reactivos.

Los volúmenes molares de gases a 1 bar son mucho más grandes que los de líquidos o sólidos, de modo que es una aproximación excelente considerar sólo los reactivos y productos gaseosos al aplicar (5.9). Por ejemplo, considere la reacción



Se ignoran los volúmenes de las sustancias sólida y líquida A y E, y se tiene  $\Delta V^\circ = cV_{m,C}^\circ + dV_{m,D}^\circ - bV_{m,B}^\circ$ . El estado normal de un gas es un gas ideal, por lo que  $V_m^\circ = RT/P^\circ$  para cada gas C, D y B. Por tanto,  $\Delta V^\circ = (c + d - b)RT/P^\circ$ . La cantidad  $c + d - b$  es el número total de moles de gases de producto menos el número total de moles de gases reactivos. Así,  $c + d - b$  es el cambio en el número de moles de gas para la reacción. Se escribe  $c + d - b = \Delta n_g/\text{mol}$ , donde  $n_g$  representa los moles de gas. Como  $c + d - b$  es un número adimensional,  $\Delta n_g$  se divide entre la unidad “mol” para hacerlo adimensional. Así, se tiene  $\Delta V^\circ = (\Delta n_g/\text{mol})RT/P^\circ$  y (5.9) se convierte en

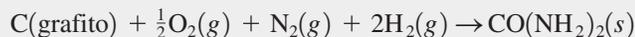
$$\Delta H_T^\circ = \Delta U_T^\circ + \Delta n_g RT/\text{mol} \quad (5.10)$$

Por ejemplo, la reacción  $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$  tiene  $\Delta n_g/\text{mol} = 3 - 1 - 5 = -3$  y (5.10) da  $\Delta H_T^\circ = \Delta U_T^\circ - 3RT$ . A 300 K,  $\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -7.48$  kJ/mol para esta reacción, la cual es pequeña pero no insignificante.

### EJEMPLO 5.3 Cálculo de $\Delta_f U^\circ$ de $\Delta_f H^\circ$

Para  $CO(NH_2)_2(s)$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ = -333.51$  kJ/mol. Determine  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de  $CO(NH_2)_2(s)$ .

La reacción de formación es



y tiene  $\Delta n_g/\text{mol} = 0 - 2 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{7}{2}$ . La ecuación (5.10) da

$$\begin{aligned} \Delta_f U_{298}^\circ &= -333.51 \text{ kJ/mol} - \left(-\frac{7}{2}\right)(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}\cdot\text{K})(298.15 \text{ K}) \\ &= -324.83 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

#### Ejercicio

Para  $CF_2ClCF_2Cl(g)$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ = -890.4$  kJ/mol. Encuentre  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de  $CF_2ClCF_2Cl(g)$ . (Respuesta:  $-885.4$  kJ/mol.)

#### Ejercicio

En el ejemplo 5.2 se determinó que  $\Delta_c U_{298}^\circ$  de glucosa es  $-2801$  kJ/mol. Determine  $\Delta_c H_{298}^\circ$  de glucosa. (Respuesta:  $-2801$  kJ/mol.)

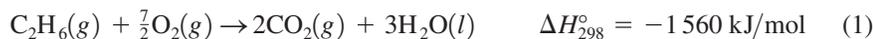
En reacciones que no implican gases,  $\Delta n_g$  es cero, y  $\Delta H^\circ$  es esencialmente la misma que  $\Delta U^\circ$  hasta donde abarcan los errores experimentales. En reacciones que implican gases, la diferencia entre  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$ , aunque sin duda no es insignificante, suele no ser grande. La cantidad  $RT$  en (5.10) es igual a 2.5 kJ/mol a 300 K y 8.3 kJ/mol a 1000 K, y  $\Delta n_g/\text{mol}$  suele ser un entero pequeño. Estos valores de  $RT$  son pequeños comparados con los valores habituales de  $\Delta H^\circ$ , los cuales son cientos de kJ/mol (consulte los valores de  $\Delta_f H^\circ$  en el apéndice). En un razonamiento cualitativo, los químicos a menudo no se preocupan por distinguir entre  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$ .

## Capítulo 5

Funciones termodinámicas normales de reacción

## La ley de Hess

Suponga que se desea la entalpía normal de formación  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de gas etano a 25°C. Ésta es  $\Delta H_{298}^\circ$  de la reacción  $2\text{C}(\text{grafito}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ . Por desgracia, no se puede hacer reacción grafito con hidrógeno y esperar obtener etano, por lo que el calor de formación del etano no se mide de manera directa. Esto es válido para la mayoría de los compuestos. En cambio, se determinan los calores de combustión del etano, hidrógeno y grafito, que se miden fácilmente. Se encuentran los siguientes valores a 25°C:



Al multiplicar la definición  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$  [ecuación (5.3)] por  $-1$ ,  $2$  y  $3$  para las reacciones (1), (2) y (3), respectivamente, se obtiene

$$-(-1560 \text{ kJ/mol}) = -2H_m^\circ(\text{CO}_2) - 3H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) + 3.5H_m^\circ(\text{O}_2)$$

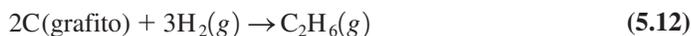
$$2(-393\frac{1}{2} \text{ kJ/mol}) = 2H_m^\circ(\text{CO}_2) - 2H_m^\circ(\text{O}_2) - 2H_m^\circ(\text{C})$$

$$3(-286 \text{ kJ/mol}) = 3H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 3H_m^\circ(\text{H}_2) - 1.5H_m^\circ(\text{O}_2)$$

donde se entiende el subíndice 298 en las  $H_m^\circ$ . La suma de estas ecuaciones produce

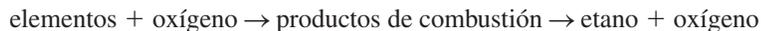
$$-85 \text{ kJ/mol} = H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - 2H_m^\circ(\text{C}) - 3H_m^\circ(\text{H}_2) \quad (5.11)$$

Pero la cantidad del lado derecho de (5.11) es  $\Delta H^\circ$  para la reacción de formación deseada



Por tanto,  $\Delta_f H_{298}^\circ = -85 \text{ kJ/mol}$  para etano.

Se puede ahorrar tiempo al escribir si sólo se consideran las reacciones químicas (1) a (3), se determinan los factores por los que es necesario multiplicar cada reacción para que se sumen a la reacción deseada (5.12) y se aplican estos factores a los valores  $\Delta H^\circ$ . Así, la reacción deseada (5.12) tiene 2 moles de C a la izquierda y la multiplicación de la reacción (2) por 2 dará 2 moles de C a la izquierda. De igual forma, se multiplica la reacción (1) por  $-1$  para dar un mol de  $\text{C}_2\text{H}_6$  a la derecha y se multiplica la reacción (3) por 3 para dar 3 moles de  $\text{H}_2$  a la izquierda. La multiplicación de las reacciones (1), (2) y (3) por  $-1$ ,  $2$  y  $3$ , seguida por la suma, produce la reacción (5.12). En consecuencia,  $\Delta H_{298}^\circ$  para (5.12) es  $[-(-1560) + 2(-393\frac{1}{2}) + 3(-286)] \text{ kJ/mol}$ . El procedimiento de combinar calores de varias reacciones para obtener el calor de una reacción deseada constituye la *ley de Hess*. Su validez se sustenta en el hecho de que  $H$  es una función de estado, por lo que  $\Delta H^\circ$  es independiente de la trayectoria para ir de los reactivos a los productos.  $\Delta H^\circ$  para la trayectoria elementos  $\rightarrow$  etano es el mismo que  $\Delta H^\circ$  para la trayectoria



Como los reactivos y los productos no suelen estar en sus estados normales cuando se efectúa una reacción, el cambio de entalpía real  $\Delta H_T$  para una reacción difiere un poco de  $\Delta H_T^\circ$ . Sin embargo, esta diferencia es pequeña, y es poco probable que  $\Delta H_T$  y  $\Delta H_T^\circ$  tengan signos diferentes. En el análisis de este párrafo se supuso que  $\Delta H_T$  y  $\Delta H_T^\circ$  tienen el mismo signo. Si este signo es positivo, se dice que la reacción es **endotérmica**; si es negativo, la reacción es **exotérmica**. En una reacción que ocurre a presión constante en un sistema sólo con trabajo  $P$ - $V$ ,  $\Delta H$  es igual a  $q_p$ , el calor que fluye hacia el sistema.

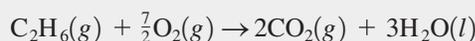
Las cantidades  $\Delta H_T$  y  $\Delta H_T^\circ$  corresponden a diferencias de entalpías entre productos y reactivos a la misma temperatura  $T$ ;  $\Delta H_T = H_{\text{productos},T} - H_{\text{reactivos},T}$ . Por tanto, cuando una reacción transcurre en condiciones de  $T$  y  $P$  constantes (en un baño a temperatura constante), el calor  $q$  absorbido por el sistema es igual a  $\Delta H_T$ . En una reacción exotérmica ( $\Delta H_T < 0$ ) que transcurre a  $T$  y  $P$  constantes,  $q$  es negativa y el sistema entrega calor a sus alrededores. Cuando una reacción endotérmica transcurre a  $T$  y  $P$  constantes, el calor fluye hacia el sistema. Si una reacción exotérmica transcurre en condiciones adiabáticas y de  $P$  constante, entonces  $q = 0$  (pues el proceso es adiabático) y  $\Delta H \equiv H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} = 0$  (pues  $\Delta H = q_p$ ); aquí, los productos estarán a una

temperatura mayor que los reactivos (figura 5.5). En una reacción exotérmica que transcurre en condiciones no adiabáticas ni isotérmicas, fluye un poco de calor a los alrededores y la temperatura del sistema aumenta en una cantidad menor que  $\Delta T$  en condiciones adiabáticas.

### EJEMPLO 5.4 Cálculo de $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f U^\circ$ a partir de $\Delta_c H^\circ$

La entalpía normal de combustión  $\Delta_c H_{298}^\circ$  de  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  a  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  es  $-1\,559.8$  kJ/mol. Emplee esta  $\Delta_c H^\circ$  y los datos del apéndice para el  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  para determinar  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ .

La combustión significa quemar oxígeno. La reacción de combustión para un mol de etano es



La relación  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$  [ecuación (5.6)] da para esta combustión

$$\Delta_c H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - \frac{7}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

La sustitución de los valores de  $\Delta_f H^\circ$  de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\Delta_c H^\circ$  dadas, a 298 K,

$$\begin{aligned} -1\,559.8 \text{ kJ/mol} &= 2(-393.51 \text{ kJ/mol}) + 3(-285.83 \text{ kJ/mol}) \\ &\quad - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -84.7 \text{ kJ/mol}$$

Observe que este ejemplo en esencia repite el cálculo precedente de la ley de Hess. Las reacciones (2) y (3) anteriores son las reacciones de formación de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

Para encontrar  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de  $\Delta_f H_{298}^\circ$ , debe escribirse la reacción de formación para  $\text{C}_2\text{H}_6$ , que es  $2\text{C}(\text{grafito}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ . Esta reacción tiene  $\Delta n_g/\text{mol} = 1 - 3 = -2$  y la ecuación (5.10) da

$$\Delta_f U_{298}^\circ = -84.7 \text{ kJ/mol} - (-2)(0.008314 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K})(298.1 \text{ K}) = -79.7 \text{ kJ/mol}$$

Un error común de los estudiantes es determinar  $\Delta n_g$  a partir de la reacción de combustión en vez de la reacción de formación.

### Ejercicio

El  $\Delta_c H_{298}^\circ$  de buckminsterfulereno cristalino,  $\text{C}_{60}(\text{cr})$ , es  $-2.589 \times 10^4$  kJ/mol [H. P. Diogo *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3541 (1993)]. Con ayuda de los datos del apéndice, determine  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{C}_{60}(\text{cr})$ . (Respuesta:  $2.28 \times 10^3$  kJ/mol.)

### Cálculo de $H_{\text{id}} - H_{\text{re}}$

El estado normal de un gas es el gas ideal hipotético a 1 bar. Para hallar  $\Delta_f H^\circ$  de un compuesto gaseoso o un compuesto formado a partir de elementos gaseosos, debe calcularse la diferencia entre la entalpía de gas ideal de estado normal y la entalpía de gas real (pasos 1 y 6 en la primera parte de la sección 5.4). Considere que  $H_{\text{re}}(T, P^\circ)$  es la entalpía de una sustancia gaseosa (real) a  $T$  y  $P^\circ$ , y que  $H_{\text{id}}(T, P^\circ)$  es la entalpía del correspondiente gas ideal ficticio a  $T$  y  $P^\circ$ , donde  $P^\circ \equiv 1$  bar.  $H_{\text{id}}(T, P^\circ)$  es la entalpía de un gas hipotético en el cual cada molécula tiene la misma estructura (ángulos y distancias de enlace y conformación) que en el gas real, pero en el cual no hay fuerzas de interacción entre las moléculas. Para determinar  $H_{\text{id}} - H_{\text{re}}$  utilice el siguiente proceso isotérmico hipotético a  $T$ :



En el paso (a) se redujo isotérmicamente la presión del gas real de 1 bar a cero. En el paso (b) se eliminaron con una varita mágica las interacciones moleculares, lo que cambió al gas real en un gas ideal a presión cero. En el paso (c) se incrementó de manera isotérmica la presión del gas ideal a 0 a 1 bar. El proceso completo convierte el gas real a 1 bar y  $T$  en un gas ideal a 1 bar y  $T$ . En este proceso,

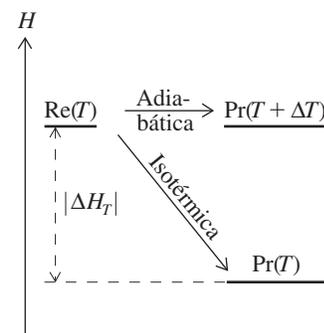


Figura 5.5

Cambios de entalpía para transformaciones adiabáticas contra isotérmicas de reactivos (Re) en productos (Pr) a presión constante. La reacción es exotérmica.

$$\Delta H = H_{\text{id}}(T, P^\circ) - H_{\text{re}}(T, P^\circ) = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \quad (5.14)$$

El cambio de entalpía  $\Delta H_a$  en el paso (a) se calcula de la forma integrada de la ecuación (4.48),  $(\partial H/\partial P)_T = V - TV\alpha$  [ecuación (4.63) con  $dT = 0$ ]:

$$\Delta H_a = H_{\text{re}}(T, 0 \text{ bar}) - H_{\text{re}}(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^0 (V - TV\alpha) dP$$

Para el paso (b),  $\Delta H_b = H_{\text{id}}(T, 0 \text{ bar}) - H_{\text{re}}(T, 0 \text{ bar})$ . La cantidad  $U_{\text{re}} - U_{\text{id}}$  (ambas a la misma  $T$ ) es  $U_{\text{intermol}}$  (sección 2.11), la contribución de las interacciones intermoleculares a la energía interna. Como las interacciones intermoleculares tienden a cero cuando  $P$  tiende a cero en el gas real, se tiene  $U_{\text{re}} = U_{\text{id}}$  en el límite de presión cero. Además, como  $P$  tiende a cero, la ecuación de estado del gas real se aproxima a la del gas ideal. Por tanto,  $(PV)_{\text{re}}$  es igual a  $(PV)_{\text{id}}$  en el límite de presión cero. En consecuencia,  $H_{\text{re}} \equiv U_{\text{re}} + (PV)_{\text{re}}$  es igual a  $H_{\text{id}}$  en el límite de presión cero:

$$H_{\text{re}}(T, 0 \text{ bar}) = H_{\text{id}}(T, 0 \text{ bar}) \quad \text{y} \quad \Delta H_b = 0 \quad (5.15)$$

Para el paso (c),  $\Delta H_c$  es cero, pues  $H$  de un gas ideal es independiente de la presión. La ecuación (5.14) se convierte en

$$H_{\text{id}}(T, P^\circ) - H_{\text{re}}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP \quad T \text{ const.} \quad (5.16)$$

donde se usó  $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ . La integral en (5.16) se evalúa con datos  $P$ - $V$ - $T$  o una ecuación de estado (sección 8.8) para el gas real. La diferencia  $H_{\text{m, re}} - H_{\text{m, id}}$  es muy pequeña a 1 bar (pues las interacciones intermoleculares son muy pequeñas en un gas a 1 bar), pero se incluye en un trabajo preciso. Algunos valores de  $H_{\text{m, re}} - H_{\text{m, id}}$  a 298 K y 1 bar son  $-7$  J/mol para Ar,  $-17$  J/mol para Kr y  $-61$  J/mol para  $\text{C}_2\text{H}_6$ . La figura 5.6 grafica  $H_{\text{m, re}}$  y  $H_{\text{m, id}}$  contra  $P$  para  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ , con  $H_{\text{m, id}}$  arbitrariamente igualada a cero. En la figura se indican los pasos (a) y (c) del proceso (5.13). Las atracciones intermoleculares hacen a  $U_{\text{re}}$  y  $H_{\text{re}}$  un poco menores que  $U_{\text{id}}$  y  $H_{\text{id}}$ , respectivamente, a 1 bar.

**Entalpías convencionales.** En lugar de tabular valores de  $\Delta_f H^\circ$  y encontrar con ellos  $\Delta H^\circ$  de reacciones, es posible elaborar una tabla de entalpías de estado normal *convencionales* (o *relativas*) de sustancias y con ellas calcular  $\Delta H^\circ$  de reacciones a partir de  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{\text{m}, i}^\circ$ , donde  $H_{\text{m}, i}^\circ$  es la entalpía molar de estado normal convencional de la sustancia  $i$ . Para confeccionar una tabla de este tipo se empieza por asignar de manera arbitraria el valor cero a la entalpía molar convencional a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar de la forma más estable de cada elemento puro:

$$H_{\text{m}, 298}^\circ = 0 \quad \text{para cada elemento en su forma estable} \quad (5.17)$$

Aunque difieren las entalpías absolutas reales de diferentes elementos, la convención (5.17) no puede inducir a error en las reacciones químicas porque los elementos nunca se transmutan en las reacciones químicas. Al conocer la  $H_{\text{m}, 298}^\circ$  de un elemento, se puede usar  $\Delta H = \int_1^T C_p dT$  a  $P$  constante para encontrar la  $H_{\text{m}}^\circ$  convencional de un elemento a cualquier temperatura  $T$ . Si ocurre cualquier cambio de fase entre 298.15 K y  $T$ , deben considerarse por separado.

Hasta ahora sólo se han considerado elementos. Suponga que se desea la entalpía convencional de agua líquida a  $T$ . La reacción de información es  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Por tanto,  $\Delta_f H_{\text{m}, T}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = H_{\text{m}, T}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - H_{\text{m}, T}^\circ(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2}H_{\text{m}, T}^\circ(\text{O}_2, g)$ . Si se conocen las entalpías convencionales  $H_{\text{m}, T}^\circ$  de los elementos  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , con  $\Delta_f H_{\text{m}, T}^\circ$  experimental de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  (determinada como se analizó) se determina la  $H_{\text{m}, T}^\circ$  convencional de  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . De igual manera se determinan las entalpías convencionales de otros compuestos.

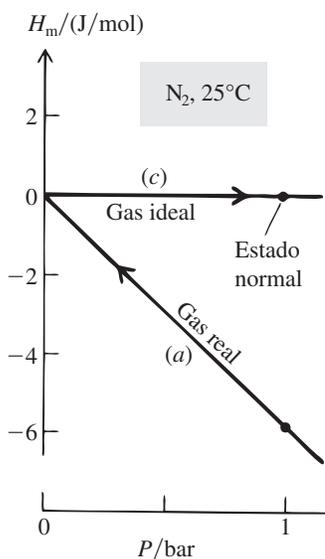


Figura 5.6

Cambio en  $H_{\text{m}}$  con  $P$  para la conversión isotérmica de gas real  $\text{N}_2$  a gas ideal  $\text{N}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.5 DEPENDENCIA DE LAS TEMPERATURAS DE LOS CALORES DE REACCIÓN

Suponga que se determinó  $\Delta H^\circ$  para una reacción a temperatura  $T_1$  y que se desea  $\Delta H^\circ$  a  $T_2$ . La diferenciación de  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{\text{m}, i}^\circ$  [ecuación (5.3)] respecto de  $T$  da  $d\Delta H^\circ/dT = \sum_i \nu_i dH_{\text{m}, i}^\circ/dT$ , pues la derivada de una suma es igual a la suma de las derivadas. (Las derivadas no son deriva-

das parciales. Como  $P$  está fija en el valor de 1 bar en el estado normal,  $H_{m,i}^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  sólo depende de  $T$ .) El uso de  $(\partial H_{m,i}/\partial T)_P = C_{P,m,i}$  [ecuación (4.30)] da

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^\circ \equiv \Delta C_P^\circ \quad (5.18)$$

donde  $C_{P,m,i}^\circ$  es la capacidad calorífica molar de la sustancia  $i$  en su estado normal a la temperatura de interés, y donde se definió el **cambio de capacidad calorífica normal**  $\Delta C_P^\circ$  de la reacción como igual a la suma en (5.18). De manera más informal, si  $\nu_{pr}$  y  $\nu_{re}$  representan coeficientes estequiométricos de moles de productos y reactivos, respectivamente, entonces

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \frac{d(H_{pr}^\circ - H_{re}^\circ)}{dT} = \frac{dH_{pr}^\circ}{dT} - \frac{dH_{re}^\circ}{dT} = C_{P,pr}^\circ - C_{P,re}^\circ = \Delta C_P^\circ$$

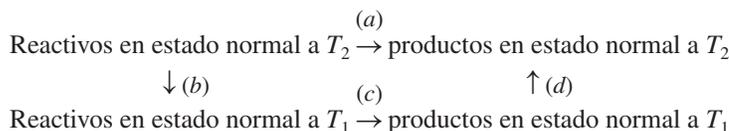
Es fácil recordar la ecuación (5.18) porque se asemeja a  $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ .

La integración de (5.18) entre los límites  $T_1$  y  $T_2$  produce

$$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ dT \quad (5.19)^*$$

que es la relación deseada (*ley de Kirchhoff*).

Una manera sencilla de ver la validez de (5.19) es a partir del siguiente diagrama:



El camino de reactivos a productos a  $T_2$  consiste en el paso (a) o en los pasos (b) + (c) + (d). Como la entalpía es una función de estado,  $\Delta H$  es independiente del camino y  $\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c + \Delta H_d$ . El uso de  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$  [ecuación (2.79)] para encontrar  $\Delta H_d$  y  $\Delta H_b$  da entonces la ecuación (5.19).

En un intervalo pequeño de temperatura, la dependencia de la temperatura de  $\Delta C_P^\circ$  en (5.19) a menudo puede ignorarse para dar  $\Delta H_{T_2}^\circ \approx \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta C_{P,T_1}^\circ(T_2 - T_1)$ . Esta ecuación es útil si se tienen datos de  $C_{P,m}^\circ$  a  $T_1$  solamente, aunque puede ser un error grave si  $T_2 - T_1$  no es pequeña.

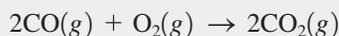
La capacidad calorífica molar de estado normal  $C_{P,m}^\circ$  de una sustancia depende sólo de  $T$  y por lo común se expresa mediante una serie de potencias de la forma

$$C_{P,m}^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (5.20)$$

donde los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  se encuentran mediante el ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales de  $C_{P,m}^\circ$ . Tales series de potencia son válidas sólo en el intervalo de temperatura de los datos con que se determinaron los coeficientes. La dependencia de la temperatura de  $C_P$  se analizó en la sección 2.11 (véase la figura 2.15).

## EJEMPLO 5.5 Cambio en $\Delta H^\circ$ con la temperatura

Con los datos del apéndice y la aproximación de que  $\Delta C_P^\circ$  es independiente de  $T$  estime  $\Delta H_{1200}^\circ$  para la reacción



La ecuación (5.19) produce

$$\Delta H_{1200}^\circ - \Delta H_{298}^\circ = \int_{298 \text{ K}}^{1200 \text{ K}} \Delta C_P^\circ dT \quad (5.21)$$

Los datos de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta C_P^\circ$  del apéndice dan

$$\Delta H_{298}^\circ/(\text{kJ/mol}) = 2(-393.509) - 2(-110.525) - 0 = -565.968$$

$$\Delta C_{P,298}^\circ/(\text{J/mol}\cdot\text{K}) = 2(37.11) - 2(29.116) - 29.355 = -13.37$$

## Capítulo 5

Funciones termodinámicas normales de reacción

Con la aproximación  $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT \approx \Delta C_{p,T_1}^\circ \int_{T_1}^{T_2} dT$ , la ecuación (5.21) se convierte en

$$\begin{aligned}\Delta H_{1200}^\circ &= -565\,968 \text{ J/mol} + (-13.37 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(1\,200 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) \\ &= -578.03 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

### Ejercicio

Con los datos del apéndice y sin tomar en cuenta la dependencia de la temperatura de  $\Delta C_p^\circ$  estime  $\Delta H_{1000}^\circ$  para  $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$ . (Respuesta: 508.50 kJ/mol.)

## EJEMPLO 5.6 Variación de $\Delta H^\circ$ con $T$

Cada  $C_{p,m}^\circ$  de los gases  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en el intervalo de 298 a 1 500 K se representa mediante la ecuación (5.20) con estos coeficientes:

	$a/(\text{J/mol}\cdot\text{K})$	$b/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^2)$	$c/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^3)$	$d/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^4)$
$\text{O}_2(\text{g})$	25.67	0.01330	$-3.764 \times 10^{-6}$	$-7.310 \times 10^{-11}$
$\text{CO}(\text{g})$	28.74	-0.00179	$1.046 \times 10^{-5}$	$-4.288 \times 10^{-9}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	21.64	0.06358	$-4.057 \times 10^{-5}$	$9.700 \times 10^{-9}$

Emplee estos datos y los del apéndice para encontrar, respecto de la reacción  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ , una expresión de  $\Delta H_T^\circ$  en el intervalo 298 K a 1 500 K y calcule  $\Delta H_{1200}^\circ$ . ¿Fue justificada la aproximación hecha en el ejemplo 5.5?

Se usa la ecuación (5.21). Se tiene

$$\Delta C_p^\circ = 2C_{p,m,\text{CO}_2}^\circ - 2C_{p,m,\text{CO}}^\circ - C_{p,m,\text{O}_2}^\circ$$

La sustitución de la serie (5.20) para cada  $C_{p,m}^\circ$  da

$$\Delta C_p^\circ = \Delta a + T \Delta b + T^2 \Delta c + T^3 \Delta d$$

donde  $\Delta a \equiv 2a_{\text{CO}_2} - 2a_{\text{CO}} - a_{\text{O}_2}$ , con ecuaciones similares para  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  y  $\Delta d$ . La sustitución de  $\Delta C_p^\circ$  en (5.19) y la integración producen

$$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4} \Delta d(T_2^4 - T_1^4)$$

La sustitución de valores en la tabla da

$$\Delta a/(\text{J/mol}\cdot\text{K}) = 2(21.64) - 2(28.74) - 25.67 = -39.87$$

$$\Delta b/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^2) = 0.11744, \quad \Delta c/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^3) = -9.8296 \times 10^{-5},$$

$$\Delta d/(\text{J/mol}\cdot\text{K}^4) = 2.8049 \times 10^{-8}$$

Con  $T_1 = 298.15 \text{ K}$ , el ejemplo 5.5 da  $\Delta H_{T_1}^\circ = -565.968 \text{ kJ/mol}$ . Se puede usar entonces la ecuación  $\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ$  para determinar  $\Delta H_{T_2}^\circ$ . La sustitución de valores numéricos da  $T_2 = 1\,200 \text{ K}$ .

$$\begin{aligned}\Delta H_{1200}^\circ/(\text{J/mol}) &= -565\,968 - 39.87(901.85) + \frac{1}{2}(0.11744)(1.3511 \times 10^6) \\ &\quad + \frac{1}{3}(-9.8296 \times 10^{-5})(1.7015 \times 10^9) \\ &\quad + \frac{1}{4}(2.8049 \times 10^{-8})(2.0657 \times 10^{12}) \\ \Delta H_{1200}^\circ &= -563.85 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

El valor  $-578.03 \text{ kJ/mol}$  encontrado en el ejemplo 5.5 con la aproximación de tomar  $\Delta C_p^\circ$  como constante es un gran error, como cabría esperar en vista de que el intervalo de temperatura de 298 a 1 200 K es grande. La ecuación polinómica de  $\Delta C_p^\circ$  contra  $T$  muestra que  $\Delta C_p^\circ/(\text{J/mol}\cdot\text{K})$  es  $-13$  a 298 K,  $-7$  a 400 K y  $8$  a 1 200 K, y está lejos de ser constante.

## Ejercicio

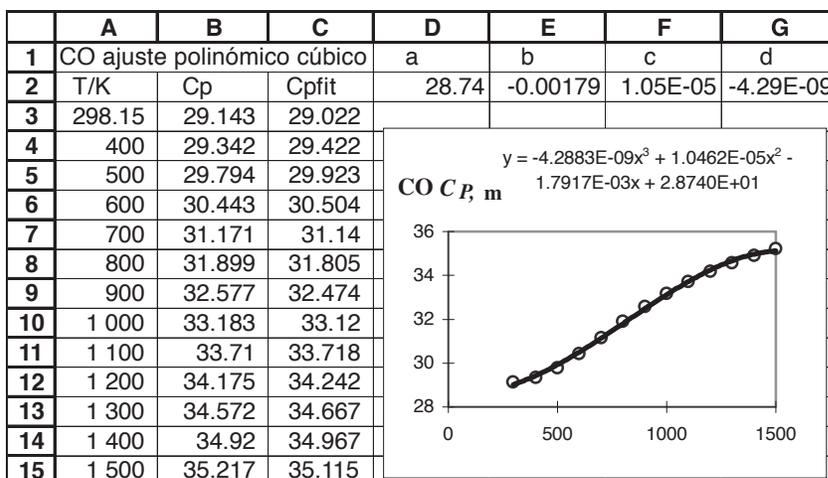
Para  $O(g)$  en el intervalo de 298 a 1500 K,  $C_{P,m}^{\circ}$  está dada por la ecuación polinomial (5.20) con  $a = 23.34 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $b = -0.006584 \text{ J}/(\text{mol K}^2)$ ,  $c = 5.902 \times 10^{-6} \text{ J}/(\text{mol K}^3)$  y  $d = -1.757 \times 10^{-9} \text{ J}/(\text{mol K}^4)$ . Determine  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  para  $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$ . ¿Qué es inusual acerca de  $C_{P,m}^{\circ}$  para  $O(g)$ ? (Respuesta: 505.23 kJ/mol. Disminuye con la  $T$  creciente en este intervalo.)

Advierta que  $\Delta H_{1200}^{\circ}$  en este ejemplo no cambia de manera considerable respecto de  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . Por lo común,  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  para reacciones no en solución cambia de manera lenta con  $T$  (en tanto las especies no experimenten cambios de fase en el intervalo de temperatura). Las entalpías y entropías de todos los reactivos y productos aumentan con  $T$  (sección 4.4), pero los incrementos de productos tienden a cancelar los de los reactivos, lo que hace que  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  varíen lentamente con  $T$ .

## 5.6 OBTENER UN AJUSTE POLINÓMICO CON UNA HOJA DE CÁLCULO

Muchas veces se desea ajustar una serie de valores a un polinomio. Esto se hace con facilidad con una hoja de cálculo como Excel, Quattro Pro o el programa gratuito Gnumeric ([www.gnome.org/projects/gnumeric/](http://www.gnome.org/projects/gnumeric/)), el cual emula la funcionalidad de Excel. Por ejemplo, los valores de  $C_{P,m}^{\circ}$  (J/mol-K) para  $CO(g)$  a 298.15, 400, 500, . . . , 1500 K son 29.142, 29.342, 29.794, 30.443, 31.171, 31.899, 32.577, 33.183, 33.710, 34.175, 34.572, 34.920 y 35.217. Suponga que se desea encontrar los coeficientes en polinomios cúbicos (5.20) que se ajusten mejor a estos valores. Las siguientes indicaciones corresponden a la hoja de cálculo de Excel, parte de la serie de programas de Microsoft Office, muy común en los laboratorios de cómputo universitarios. Las indicaciones corresponden a Excel 2003; las indicaciones de Excel 2007 están entre paréntesis.

Introduzca el título en las celdas A1. (Para introducir algo en una celda, **seleccione** la celda haciendo clic en ella con el ratón, teclee la entrada y oprima Enter.) Introduzca la etiqueta T/K en la celda A2 y la etiqueta Cp en la celda B2. Las temperaturas se introducen en las celdas A3 a A15, y los valores de  $C_{P,m}^{\circ}$  en las celdas B3 a B15 (figura 5.7). Arrastre el ratón sobre las celdas A3 a B15 para seleccionar todos los datos. Haga clic en el ícono de tabla en la barra de herramientas o elija Tabla del menú Insertar. Recorra las cajas de diálogo, elija XY (Dispersión) como tipo de gráfico y un gráfico que muestre los puntos de datos sólo como subtipo. Elija Series en columna, omita los títulos y leyendas, y coloque la gráfica como un objeto en la hoja junto con los datos.



**Figura 5.7**

Ajuste polinómico cúbico a  $C_{P,m}^{\circ}$  de  $CO(g)$ .

Cuando aparezca la gráfica, haga clic en los puntos de datos, con lo que se destacan. En el menú Tabla, elija Añadir Línea de Tendencia. En la ventana de diálogo de la línea de tendencia haga clic en la imagen polinómica y cambie el orden del polinomio a 3. Haga clic en las opciones de la ventana del diálogo Línea de Tendencia y haga clic en la ventana Mostrar ecuaciones de la tabla. Luego oprima OK. Verá que se muestra la ecuación de ajuste cúbico sobre la tabla con los coeficientes iguales a los valores dados en el ejemplo 5.6. (Los coeficientes se eligen de manera que reduzcan la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores experimentales de  $C_{p,m}^{\circ}$  de los valores calculados con el polinomio.) Usted puede ajustar el número de cifras significativas visible en los coeficientes con un doble clic sobre la ecuación de la línea de tendencia sobre la tabla y con un clic también en la etiqueta de Números de la ventana Formato; después elija la categoría Científica y cambie el número de cifras decimales.

(En Excel 2007, la gráfica se crea de la siguiente manera. Después de seleccionar todos los datos, haga clic en Insertar, después en Scatter (Dispersión); luego haga clic en el subtipo de gráfica que tiene sólo puntos, sin líneas. Usted verá la tabla. Haga clic en la etiqueta Layout (Despliegue). Haga clic en Línea de tendencia; después haga clic en Más opciones de línea de tendencia. En la ventana Formato de línea de tendencia, haga clic en el botón polinomial y cambie el orden a 3; haga clic en la Ecuación de despliegue sobre la tabla; haga clic en cerrar. Verá la curva polinomial y su ecuación. Para obtener más cifras significativas en los coeficientes, haga clic en el botón derecho sobre la ecuación desplegada y luego dé clic en la etiqueta Formato. En la etiqueta de formato, haga clic en Número a la izquierda, haga clic en Científica y aumente el número de lugares decimales; haga clic en Cerrar.)

Para ver si los valores calculados a partir de la ecuación polinomial se ajustan bien a los datos, ingrese las etiquetas a, b, c, d en las celdas D1, E1, F1, G1; introduzca los valores de los coeficientes en las celdas D2, E2, F2, G2; introduzca la etiqueta Cpfít en la celda C2; e introduzca la fórmula

$$= \$D\$2 + \$E\$2 * A3 + \$F\$2 * A3^2 + \$G\$2 * A3^3$$

en la celda C3. Los signos de igual en la hoja de cálculo de Excel indican que ésta es una **fórmula**, lo que significa que lo que se exhibe en las celdas C3 será el resultado de un cálculo y no el texto que se tecleó en C3. El signo \* denota multiplicación, y ^, exponentiación. El signo \$ se explica más adelante. Cuando se ingresa esta fórmula en C3, aparece el número 29.022 en C3. Éste es el valor del polinomio (5.20) en 298.15 K, el valor en A3. (Para ver la fórmula que se encuentra tras un número en una celda, se selecciona la celda y se ve en la barra de fórmula en la parte superior de la hoja de cálculo.) Luego haga clic en la celda C3 para destacarla y elija Copiar del menú Edición. (En Excel 2007, haga clic en Copiar sobre la etiqueta Inicio.) Después haga clic en la celda C4 y arrastre el ratón desde C4 hasta C15 para destacar estas celdas. Luego elija Pegar del menú Edición. (En Excel 2007, haga clic en Pegar en la etiqueta Inicio y después haga clic en Pegar en el menú desplegable.) Esto pegará la fórmula polinomial en estas celdas, pero con la celda de temperatura A3 en la fórmula cambiada a A4 en la celda C4, a A5 en la celda C5, etc. Las celdas C3 a C15 comprenderán entonces los valores del ajuste polinomial. (Hay otro procedimiento en los problemas 5.28 y 5.29.)

	C
1	
2	Cpfít
3	= \$D\$2 + \$E\$2 * A3 + \$F\$2 * A3^2 + \$G\$2 * A3^3
4	= \$D\$2 + \$E\$2 * A4 + \$F\$2 * A4^2 + \$G\$2 * A4^3
5	= \$D\$2 + \$E\$2 * A5 + \$F\$2 * A5^2 + \$G\$2 * A5^3
6	= \$D\$2 + \$E\$2 * A6 + \$F\$2 * A6^2 + \$G\$2 * A6^3
7	= \$D\$2 + \$E\$2 * A7 + \$F\$2 * A7^2 + \$G\$2 * A7^3

**Figura 5.8**

Algunas fórmulas en la columna C de la hoja de cálculo de la figura 5.7.

El signo \$ en la fórmula evita que D2, E2, F2 y G2 cambien al copiar la fórmula de C3 en C4 a C15. Una dirección de celda con signos \$ se denomina referencia *absoluta*, en tanto que una sin signos \$ es una referencia *relativa*. Cuando se copia una fórmula de una fila a la siguiente, los números de fila de todas las referencias relativas se incrementan en 1, mientras que las referencias absolutas no cambian. Cuando la fórmula se copia a la segunda fila debajo de la original, los números de fila de las referencias relativas se incrementan en 2, y así sucesivamente.

te. La figura 5.8 muestra algunas fórmulas en la columna C. [Para mostrar todas las fórmulas en sus celdas, haga clic en el rectángulo gris oscuro en la esquina superior izquierda de la hoja de cálculo para seleccionar todas las celdas y después pulse la tecla Control (la tecla comando en Macintosh) mientras pulsa la tecla de acento grave ` . Al presionar de nuevo ambas teclas se volverá a la pantalla usual.]

Excel es fácil de usar y muy útil para resolver muchos problemas científicos. Sin embargo, pruebas de la “confiabilidad de Excel [97] en tres áreas: estimación, generación de números aleatorios y distribuciones estadísticas” concluyen: “Excel [97] se ha encontrado inadecuado en las tres áreas” y se recomienda “no usar Excel para cálculos estadísticos” [B. D. McCullough y B. Wilson, *Comput. Statist. Data Anal.*, **31**, 27 (1999)]. Excel 2003 arregló muchos errores de las versiones previas, pero no todos, y un estudio concluye que “Excel 2003 es una mejora respecto de versiones previas, aunque no lo suficiente para recomendarlo con fines estadísticos” [B. D. McCullough y B. Wilson, *Comput. Statist. Data Anal.*, **49**, 1244 (2005)]. Un sitio de internet que analiza los errores en Excel 2003 y 2007 es [www.daheiser.info/excel/frontpage.html](http://www.daheiser.info/excel/frontpage.html). Este sitio señala que “esencialmente no hay cambios en funciones ni rutinas estadísticas de la versión 2003 [de Excel] respecto de [Excel] 2007”. McCullough elogió la disposición de los desarrolladores de Gnumeric para arreglar errores en su programa de hoja de cálculo ([www.csdassn.org/software\\_reports/gnumeric.pdf](http://www.csdassn.org/software_reports/gnumeric.pdf)).

## 5.7 ENTROPÍAS CONVENCIONALES Y LA TERCERA LEY

### Entropías convencionales

La segunda ley de la termodinámica indica cómo medir cambios en la entropía, pero no proporciona entropías absolutas. Se pueden tabular entropías de formación  $\Delta_f S^\circ$ , pero por lo general no se hace. En cambio, se tabulan entropías convencionales (o relativas) de sustancias. Para elaborar una tabla de entropías de estado normal convencionales, 1) se asigna un valor de entropía a cada elemento en un estado de referencia y 2) se encuentra  $\Delta S$  del cambio desde los elementos en sus estados de referencias hasta la sustancia de interés en su estado normal.

La elección del estado de referencia de la entropía es el elemento puro en su forma condensada estable (sólida o líquida) a 1 bar en el límite  $T \rightarrow 0$  K. Se asigna de manera arbitraria a la entropía molar  $S_m$  para cada *elemento* en este estado el valor cero:

$$S_{m,0}^\circ = \lim_{T \rightarrow 0} S_{m,T}^\circ = 0 \quad \text{elemento en forma condensada estable} \quad (5.22)^*$$

El subíndice grado en (5.22) indica la presión estándar de 1 bar. El subíndice cero indica una temperatura de cero absoluto. Como se verá, el cero absoluto es inalcanzable, por lo que se usa el límite en (5.22). El helio se asemeja a un líquido cuando  $T$  tiende a cero a 1 bar. Todos los demás elementos son sólidos en este límite. Como los elementos nunca se transmutan en las reacciones químicas, existe la libertad de hacer la asignación arbitraria (5.22) a cada elemento.

Para encontrar la  $S_{m,T}^\circ$  convencional de un elemento a cualquier  $T$  se usa (5.22) y la ecuación a  $P$  constante  $\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} (C_p/T) dT$  [ecuación (3.28)], inclusive también la  $\Delta S$  de cualesquiera cambios de fase que ocurran entre el cero absoluto y  $T$ .

¿Cómo encontrar la entropía convencional de un *compuesto*? Se vio que los valores de  $\Delta U$  o  $\Delta H$  para reacciones se miden con facilidad como  $q_v$  o  $q_p$  de las reacciones, y estos valores de  $\Delta H$  permiten entonces establecer una tabla de entalpías convencionales (o entalpías de formación) para compuestos. Sin embargo,  $\Delta S$  para una reacción química no se mide con facilidad. Se tiene  $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$  para temperatura constante. Sin embargo, una reacción química es un proceso irreversible, y la medición del calor irreversible isotérmico de una reacción no da  $\Delta S$  de la reacción. Como se verá en el capítulo 13, es posible efectuar una reacción química de manera reversible en una celda de electroquímica y con las mediciones en este tipo de celdas encontrar valores de  $\Delta S$  para reacciones. Por desgracia, el número de reacciones que es posible efectuar en una celda electroquímica es muy limitado para establecer una tabla completa de entropías convencionales de compuestos, por lo que se tiene un problema.

### La tercera ley de la termodinámica

La solución al problema la proporciona la tercera ley de la termodinámica. Alrededor de 1900, T. W. Richards midió  $\Delta G^\circ$  como función de la temperatura para varias reacciones químicas

reversibles en celdas electroquímicas. Walther Nernst señaló que los datos de Richards indicaban que la pendiente de la curva  $\Delta G^\circ$  contra  $T$  para una reacción tendía a cero cuando  $T$  tendía al cero absoluto. Por tanto, en 1907 Nernst postuló que para cualquier cambio

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G / \partial T)_P = 0 \quad (5.23)$$

De (4.51), se tiene  $(\partial G / \partial T)_P = -S$ ; en consecuencia,  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = \partial(G_2 - G_1) / \partial T = \partial G_2 / \partial T - \partial G_1 / \partial T = -S_2 + S_1 = -\Delta S$ . Así, (5.23) implica que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (5.24)$$

Nernst creía que (5.24) era válida para cualquier proceso. Sin embargo, el trabajo experimental posterior de Simon y otros demostró que (5.24) se cumplía sólo en cambios que implicaban sustancias en equilibrio interno. Así, (5.24) no se cumple para una transición que implique un líquido superenfriado que no esté en equilibrio interno.

Por tanto, se adopta como el **enunciado de Nernst-Simon de la tercera ley de la termodinámica**:

**Para cualquier proceso isotérmico que implique sólo sustancias en equilibrio interno, el cambio de entropía tiende a cero cuando  $T$  tiende a cero:**

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (5.25)^*$$

El enunciado de Nernst-Simon muchas veces se restringe a sustancias puras, pero de hecho es válido para mezclas. (Véase J. A. Beattie e I. Oppenheim, *Principles of Thermodynamics*, Elsevier, 1979, secciones 11.18, 11.19 y 11.24.) La fórmula de la entropía de mezcla de un gas ideal (3.33) da una  $\Delta S$  isoterma distinta de cero de la mezcla independiente de  $T$ , por lo que parece contradecir la tercera ley. El término *gas ideal* como se ha usado hasta ahora en este libro significa un gas ideal *clásico*, es decir, sin interacciones intermoleculares y cuyas moléculas obedezcan la mecánica clásica. Para este tipo de gases,  $PV = nRT$  y la fórmula de mezcla (3.33) se obedecen. En realidad, las moléculas se rigen por la mecánica cuántica, no la mecánica clásica. En tanto  $T$  no esté cercana al cero absoluto, es una aproximación adecuada partir de la mecánica clásica para tratar los movimientos moleculares. Cuando  $T$  es cercana al cero absoluto, debe usarse la mecánica cuántica. Se encuentra que los gases mecánicos cuánticos obedecen la tercera ley.

Aunque en la tercera ley no se aplican mezclas, es difícil alcanzar la condición requerida de equilibrio interno en mezclas sólidas a muy baja  $T$ , por lo que, para evitar errores, es más seguro aplicar la tercera ley sólo a sustancias puras.

### Determinación de entropías convencionales

Para ver cómo se usa (5.25) en la determinación de entropías convencionales de compuestos, considere el proceso



donde los elementos puros separados a 1 bar y  $T$  se convierten en el compuesto  $\text{H}_2\text{O}$  a 1 bar y  $T$ . En ese proceso,

$$\Delta S = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_2) \quad (5.27)$$

La elección arbitraria de la entropía de cada elemento igual a cero a 0 K y 1 bar [ecuación (5.22)] da  $\lim_{T \rightarrow 0} S_m^\circ(\text{H}_2) = 0$  y  $\lim_{T \rightarrow 0} S_m^\circ(\text{O}_2) = 0$ . La tercera ley, ecuación (5.25), produce para el proceso (5.26):  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ . En el límite  $T \rightarrow 0$ , la ecuación (5.27) se vuelve entonces  $\lim_{T \rightarrow 0} S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 0$ , que se escribe de manera más concisa como  $S_{m,0}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 0$ .

Se aplica exactamente el mismo argumento a cualquier compuesto. En consecuencia,  $S_{m,0}^\circ = 0$  para todo elemento o compuesto en equilibrio interno. La tercera ley (5.25) muestra que un cambio de presión isotérmica de una sustancia en equilibrio interno en el límite de cero absoluto tiene  $\Delta S = 0$ . Por tanto, se puede omitir el superíndice grado (lo cual indica  $P = 1$  bar). Además, si  $S_{m,0}^\circ = 0$ , entonces  $S_0 = 0$  para cualquier cantidad de sustancia. La conclusión es que la entropía convencional de cualquier elemento o compuesto en equilibrio interno es cero en el límite  $T \rightarrow 0$ :

$$S_0 = 0 \quad \text{elemento o compuesto en equilíb. int.} \quad (5.28)^*$$

Ahora que se tienen las entropías de estado normal convencionales de sustancias a  $T = 0$ , sus entropías de estado normal convencional a cualquier otra  $T$  se encuentran con facilidad con la ecuación a  $P$  constante  $S_{T_2} - S_0 = S_{T_2} = \int_0^{T_2} (C_p/T) dT$  [ecuación (3.28)], con la inclusión también de la  $\Delta S$  de cualesquiera cambios de fase entre el cero absoluto y  $T_2$ . Por ejemplo, con una sustancia que sea un líquido a  $T_2$  y 1 bar, para obtener  $S_{m,T_2}^\circ$  se agregan los cambios de entropía cuando *a*) se calienta el sólido de 0 K al punto de fusión  $T_{\text{fus}}$ , *b*) se funde el sólido a  $T_{\text{fus}}$  [ecuación (3.25)] y *c*) se calienta el líquido de  $T_{\text{fus}}$  a  $T_2$ :

$$S_{m,T_2}^\circ = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m}^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_2} \frac{C_{p,m}^\circ(l)}{T} dT \quad (5.29)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$  es el cambio de entalpía molar en la fusión y  $C_{p,m}^\circ(s)$  y  $C_{p,m}^\circ(l)$  son las capacidades caloríficas molares del sólido y las formas líquidas de la sustancia. Como la presión normal es 1 bar, cada término en (5.29) es para una presión de 1 bar. Las propiedades termodinámicas de sólidos y líquidos cambian de manera muy lenta con la presión (sección 4.4), y la diferencia entre propiedades de 1 bar y 1 atm de sólidos y líquidos es indetectable experimentalmente, por lo que no importa si  $P$  es 1 bar o 1 atm en (5.29). A 1 atm,  $T_{\text{fus}}$  es el punto de fusión normal del sólido (sección 7.2).

Con frecuencia un sólido experimenta una o más transiciones de fase de una forma cristalina a otra antes de alcanzar el punto de fusión. Por ejemplo, la forma normal a baja  $T$  del azufre es azufre ortorrómbico, a  $95^\circ\text{C}$ , el sulfuro ortorrómbico sólido se transforma en azufre monoclinico sólido (cuyo punto de fusión es  $119^\circ\text{C}$ ); véase la figura 7.9a). La contribución a la entropía de cada transición de fase sólido-sólido de este tipo debe incluirse en (5.29) como término adicional  $\Delta_{\text{trs}}H_m^\circ/T_{\text{trs}}$ , donde  $\Delta_{\text{trs}}H_m^\circ$  es el cambio de entalpía molar de la transición de fase a la temperatura  $T_{\text{trs}}$ .

Para una sustancia que sea un gas a 1 bar y  $T_2$ , se incluye la  $\Delta S_m$  de vaporización en el punto de ebullición  $T_b$  y la  $\Delta S_m$  del calentamiento del gas de  $T_b$  a  $T_2$ .

Además, como el estado normal es el gas ideal a 1 bar  $\equiv P^\circ$ , se incluye la pequeña corrección para la diferencia entre las entropías de gas ideal y gas real. La cantidad  $S_{\text{id}}(T, P^\circ) - S_{\text{re}}(T, P^\circ)$  se calcula a partir del proceso de tres pasos isotérmico hipotético (5.13). Para el paso (a) de (5.13) se usa  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$  [ecuación (4.50)] y así escribir  $\Delta S_a = -\int_{P^\circ}^P (\partial V/\partial T)_P dP = \int_0^{P^\circ} (\partial V/\partial T)_P dP$ . Para el paso (b) de (5.13) se usa un resultado de la mecánica estadística que muestra que la entropía de un gas real y la entropía del correspondiente gas ideal (sin interacciones intermoleculares) se vuelve igual en el límite de densidad cero. Por tanto,  $\Delta S_b = 0$ . Para el paso (c), el uso de  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$  [ecuación (4.50)] y  $PV = nRT$  da  $\Delta S_c = -\int_0^{P^\circ} (nR/P) dP$ . La  $\Delta S$  deseada es la suma  $\Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c$ ; por mol de gas, se tiene

$$S_{m,\text{id}}(T, P^\circ) - S_{m,\text{re}}(T, P^\circ) = \int_0^{P^\circ} \left[ \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (5.30)$$

donde la integral se evalúa a  $T$  constante. Conocer el comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  del gas real permite calcular la contribución (5.30) a  $S_m^\circ$ , la entropía molar de estado normal convencional del gas. (Véase la sección 8.8.) Algunos valores de  $S_{m,\text{id}} - S_{m,\text{re}}$  en J/(mol K) a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar son 0.15 para  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  y 0.67 para  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ .

La primera integral en (5.29) presenta un problema porque  $T = 0$  es inalcanzable (sección 5.11). Además, es impráctico medir  $C_{p,m}^\circ(s)$  por debajo de unos cuantos Kelvin. La teoría mecánico-estadística de sólidos de Debye y los datos experimentales muestran que los calores específicos de sólidos no metálicos a muy bajas temperaturas obedecen

$$C_{p,m}^\circ \approx C_{v,m}^\circ = aT^3 \quad \text{muy baja } T \quad (5.31)$$

donde  $a$  es una constante característica de la sustancia. A muy bajas temperaturas a las cuales se aplica (5.31), la diferencia  $TV\alpha^2/\kappa$  entre  $C_p$  y  $C_v$  [ecuación (4.53)] es insignificante, pues tanto  $T$  como  $\alpha$  se anulan (véase el problema 5.58) en el límite del cero absoluto. En metales, el tratamiento mecánico-estadístico (*Kestin* y *Dorfman*, sec. 9.5.2) y datos experimentales muestran que a temperaturas muy bajas

$$C_{p,m}^\circ \approx C_{v,m}^\circ = aT^3 + bT \quad \text{metal a muy baja } T \quad (5.32)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. (El término  $bT$  surge de los electrones de conducción.) Se usan valores medidos de  $C_{P,m}^\circ$  a muy bajas temperaturas para determinar la(s) constante(s) en (5.31) o (5.32). Después se emplea (5.31) o (5.32) para extrapolar  $C_{P,m}^\circ$  a  $T = 0$  K. Advierta que  $C_p$  se anula cuando  $T$  tiende a cero.

Por ejemplo, sea  $C_{P,m}^\circ(T_{\text{baja}})$  el valor observado de  $C_{P,m}^\circ$  de un no conductor a la temperatura más baja para la cual  $C_{P,m}^\circ$  se mide convenientemente (por lo común, alrededor de 10 K). En tanto  $T_{\text{baja}}$  sea lo bastante baja para que aplique (5.31), se tiene

$$aT_{\text{baja}}^3 = C_{P,m}^\circ(T_{\text{baja}}) \quad (5.33)$$

Se escribe la primera integral en (5.29) como

$$\int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{P,m}^\circ}{T} dT = \int_0^{T_{\text{baja}}} \frac{C_{P,m}^\circ}{T} dT + \int_{T_{\text{baja}}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{P,m}^\circ}{T} dT \quad (5.34)$$

La primera integral a la derecha de (5.34) se evalúa con (5.31) y (5.33):

$$\int_0^{T_{\text{baja}}} \frac{C_{P,m}^\circ}{T} dT = \int_0^{T_{\text{baja}}} \frac{aT^3}{T} dT = \frac{aT^3}{3} \Big|_0^{T_{\text{baja}}} = \frac{aT_{\text{baja}}^3}{3} = \frac{C_{P,m}^\circ(T_{\text{baja}})}{3} \quad (5.35)$$

Para evaluar la segunda integral al lado derecho de (5.34) y la integral de  $T_{\text{fus}}$  para  $T_2$  en (5.29), se ajustan polinomios como (5.20) a los datos medidos de  $C_{P,m}^\circ(T)$  y después se integran las expresiones resultantes para  $C_{P,m}^\circ/T$ . Otra forma es la integración gráfica: se grafican los valores medidos de  $C_{P,m}^\circ(T)/T$  entre los límites  $T$  de temperatura relevantes, se traza una curva continua que una los puntos y se mide el área bajo la curva para evaluar la integral. De manera equivalente, como  $(C_p/T) dT = C_p d \ln T$ , se puede graficar  $C_p$  contra  $\ln T$  y medir el área bajo la curva.

### EJEMPLO 5.7 Cálculo de $S_{m,298}^\circ$

Los puntos normales de fusión y de ebullición de  $\text{SO}_2$  son 197.6 K y 263.1 K. Los calores de fusión y vaporización corresponden, respectivamente, a 1 769 y 5 960 cal/mol en los puntos normales de fusión y ebullición.  $C_{P,m}$  a 1 atm se grafica contra  $\ln T$  en la figura 5.9 de 15 K a 298 K; a 15.0 K,  $C_{P,m} = 0.83$  cal/(mol K). [Los datos provienen sobre todo de W. F. Giauque y C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938).] El uso de la ecuación (5.30) da  $S_{m,\text{id}} - S_{m,\text{re}} = 0.07$  cal/(mol K) a 298 K y 1 atm (problema 8.25). Estime  $S_{m,298}^\circ$  de  $\text{SO}_2(g)$ .

Como los datos son para 1 atm, deben efectuarse las integraciones a una presión de 1 atm e incluir al final la  $\Delta S$  para el cambio de la presión del gas a 1 atm a 1 bar.

De la ecuación (5.35), la integración de  $(C_p/T) dT = C_p d \ln T$  de 0 a 15 K contribuye [0.83 cal/(mol K)]/3 = 0.28 cal/(mol K).

La integral de  $C_p d \ln T$  de 15 K al punto de fusión 197.6 K es igual al área bajo la línea denominada “Sólido” en la figura 5.9. Esta área es aproximadamente un triángulo recto cuya altura es 16 cal/(mol K) y cuya base es  $\ln 197.6 - \ln 15.0 = 5.286 - 2.708 = 2.58$ . El área de este triángulo es  $\frac{1}{2}(2.58) [16 \text{ cal/(mol K)}] = 20.6$  cal/(mol K). [Una evaluación precisa da 20.12 cal/(mol K); véase el problema 5.33.]

$\Delta_{\text{fus}} S_m$  es igual a  $\Delta_{\text{fus}} H_m / T_{\text{fus}} = (1\,769 \text{ cal/(mol)}) / (197.6 \text{ K}) = 8.95$  cal/(mol K).

La integral de  $C_p d \ln T$  de líquido desde el punto de fusión 197.6 K hasta el punto de ebullición 263.1 K es igual al área bajo la línea “Líquido”. Esta área es aproximadamente un rectángulo de altura 21 cal/(mol K) y base  $\ln 263.1 - \ln 197.6 = 0.286$ . El área del rectángulo es [21 cal/(mol K)] (0.286) = 6.0 cal/(mol K). [La evaluación precisa da 5.96 cal/(mol K); problema 5.33.]

$\Delta S_m$  de vaporización es  $(5\,960 \text{ cal/mol}) / (263.1 \text{ K}) = 22.65$  cal/(mol K).

De la figura 5.9, la integral de  $C_p d \ln T$  para el gas de 263.1 a 298.15 K es el producto de 10 cal/(mol K) y  $\ln 298.15 - \ln 263.1 = 0.125$ . Esta integral es igual a 1.25 cal/(mol K). [La evaluación exacta da 1.22 cal/(mol K).]

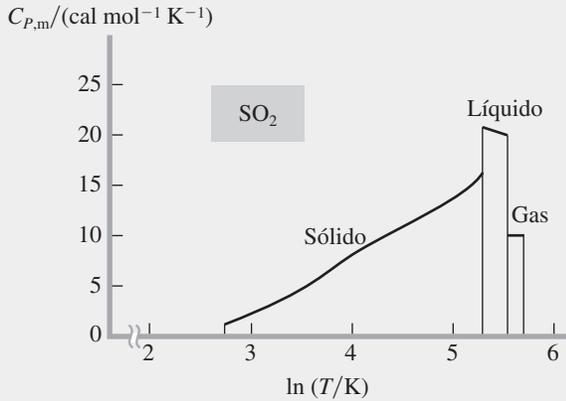


Figura 5.9

Integración de  $C_{p,m} d \ln T$  para  $\text{SO}_2$  a 1 atm.

Hasta ahora, se ha ido del sólido a 0 K y 1 atm al gas real a 298.15 K y 1 atm. A continuación se agrega el valor  $S_{m,\text{id}} - S_{m,\text{re}} = 0.07 \text{ cal}/(\text{mol K})$  para alcanzar el gas ideal a 298.15 K y 1 atm. El paso final es incluir  $\Delta S_m$  para pasar del gas ideal de 1 atm a 1 bar a 298.15 K. En un proceso de gas ideal isotérmico, la ecuación (3.30) y la ley de Boyle producen  $\Delta S_m = R \ln(V_2/V_1) = R \ln(P_1/P_2)$ . La  $\Delta S_m$  para ir de 1 atm a 1 bar ( $\approx 750$  torr) es entonces  $R \ln(760/750) = 0.03 \text{ cal}/(\text{mol K})$ .

Al sumar todo se obtiene

$$S_{m,298}^\circ \approx (0.28 + 20.6 + 8.95 + 6.0 + 22.65 + 1.25 + 0.07 + 0.03 \text{ cal}/(\text{mol K}))$$

$$S_{m,298}^\circ \approx 59.8 \text{ cal}/(\text{mol K})$$

[Los valores exactos dan  $S_{m,298}^\circ = 59.28 \text{ cal}/(\text{mol K}) = 248.0 \text{ J}/(\text{mol K})$ .]

### Ejercicio

Con la figura 5.9 estime  $S_{m,148}^\circ - S_{m,55}^\circ$  para  $\text{SO}_2(\text{s})$ . (Respuesta:  $11 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .)

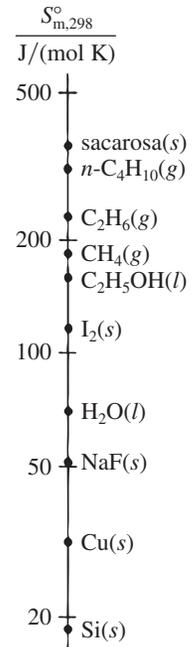


Figura 5.10

Valores de  $S_{m,298}^\circ$ . La escala es logarítmica.

La figura 5.10 grafica algunos valores  $S_{m,298}^\circ$  convencionales. El apéndice tabula  $S_{m,298}^\circ$  de diversas sustancias. El diamante tiene la  $S_{m,298}^\circ$  más baja de todas las sustancias. Los valores  $S_{m,298}^\circ$  del apéndice muestran que a) las entropías molares de los gases tienden a ser más altas que las de los líquidos; b) las entropías molares de los líquidos tienden a ser más altas que las de los sólidos; c) las entropías molares tienden a incrementarse con el número creciente de átomos de una molécula.

Las entropías convencionales a menudo se denominan entropías absolutas. Sin embargo, este nombre es inapropiado porque estas entropías no son absolutas sino relativas (convencionales).

Como  $C_{p,m} = (\partial H_m / \partial T)_p$ , la integración de  $C_{p,m}$  de 0 K a  $T$  con la suma de  $\Delta H_m^\circ$  para todas las transiciones de fase que ocurren entre 0 y  $T$  da  $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$ , donde  $H_{m,T}^\circ$  y  $H_{m,0}^\circ$  son las entropías molares de estado normal de la sustancia a  $T$  y del sólido correspondiente a 0 K. Para sólidos y líquidos,  $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$  es en esencia lo mismo que  $U_{m,T}^\circ - U_{m,0}^\circ$ . En la figura 5.11 se grafica  $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$  contra  $T$  y  $S_{m,T}^\circ$  contra  $T$  para  $\text{SO}_2$ . Tanto  $H_m$  como  $S_m$  aumentan cuando  $T$  aumenta. Advierta el gran incremento en  $S$  y  $H$  que ocurre en la fusión y la vaporización.

### Entropía normal de reacción

En una reacción con coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ , el cambio de entropía normal es

$$\Delta S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ \quad (5.36)$$

que es similar a  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$  [ecuación (5.3)]. Con (5.36) se calcula  $\Delta S_{298}^\circ$  a partir de entropías convencionales tabuladas  $S_{m,298}^\circ$ .

La diferenciación de (5.36) respecto de  $T$  y el uso de  $(\partial S_i / \partial T)_p = C_{p,i} / T$  [ecuación (4.49)], seguidos de integración, producen (problema 5.38)

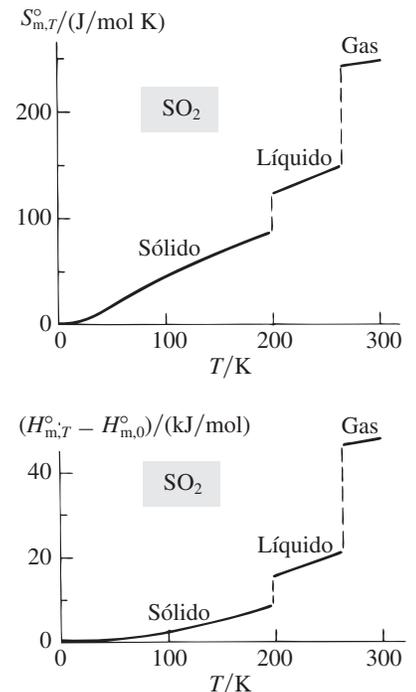


Figura 5.11

$S_{m,T}^\circ$  y  $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$  contra  $T$  de  $\text{SO}_2$ , donde  $H_{m,0}^\circ$  es para  $\text{SO}_2$  sólido.

$$\Delta S_{T_2}^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^{\circ}}{T} dT \quad (5.37)$$

lo que permite calcular  $\Delta S^{\circ}$  a cualquier  $T$  a partir de  $\Delta S_{298}^{\circ}$ . Advierta que (5.37) y (5.19) sólo se aplican si no hay especies que experimenten un cambio en el intervalo de temperatura.

### EJEMPLO 5.8 $\Delta S^{\circ}$ para una reacción

Con los datos en el apéndice determine  $\Delta S_{298}^{\circ}$  para la reacción  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

La sustitución de los valores de  $S_{m,298}^{\circ}$  del apéndice en (5.36) resulta en

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ}/[\text{J}/(\text{mol K})] &= 2(191.61) + 6(69.91) - 4(192.45) - 3(205.138) \\ &= -582.53 \end{aligned}$$

Los gases tienden a tener entropías más altas que los líquidos, y el valor tan negativo  $\Delta S^{\circ}$  para esta reacción proviene de la disminución de 5 moles de gases en la reacción.

#### Ejercicio

Encuentre  $\Delta S_{298}^{\circ}$  para  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ . (Respuesta:  $-173.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .)

## 5.8 ENERGÍA DE GIBBS NORMAL DE REACCIÓN

La **energía de Gibbs normal (su variación)**  $\Delta G_T^{\circ}$  para una reacción química es el cambio en  $G$  al convertir los coeficientes estequiométricos de moles de los reactivos puros separados, cada uno en su estado normal a  $T$ , en los productos puros separados en sus estados normales a  $T$ . Similar a  $\Delta H_T^{\circ} = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^{\circ}$  [ecuación (5.3)], se tiene

$$\Delta G_T^{\circ} = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^{\circ} \quad (5.38)$$

Si la reacción es una de formación de una sustancia a partir de sus elementos en su forma de referencia, entonces  $\Delta G_T^{\circ}$  es la **energía de Gibbs normal de formación**  $\Delta_f G_T^{\circ}$  de la sustancia. Para un elemento en su forma de referencia a  $T$ ,  $\Delta_f G_T^{\circ}$  es cero, pues la formación de un elemento en sí mismo no es ningún cambio. Recuerde de la sección 4.5 que  $\Delta G$  tiene sentido físico sólo para procesos con  $\Delta T = 0$ . El mismo razonamiento que llegó a  $\Delta H_T^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^{\circ}$  [ecuación (5.6)] muestra que

$$\Delta G_T^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^{\circ} \quad (5.39)^*$$

¿Cómo se obtienen los valores de  $\Delta_f G^{\circ}$ ? De  $G \equiv H - TS$  se tiene  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  para un proceso isotérmico. Si el proceso es la reacción de formación para la sustancia  $i$ , entonces

$$\Delta_f G_{T,i}^{\circ} = \Delta_f H_{T,i}^{\circ} - T\Delta_f S_{T,i}^{\circ} \quad (5.40)$$

La entropía normal de formación  $\Delta_f S_{T,i}^{\circ}$  se calcula a partir de los valores de entropía tabulados  $S_{m,T}^{\circ}$  para la sustancia  $i$  y sus elementos. Si se sabe que  $\Delta_f H_{T,i}^{\circ}$  y  $\Delta_f S_{T,i}^{\circ}$ , es posible calcular y después tabular  $\Delta_f G_{T,i}^{\circ}$ .

### EJEMPLO 5.9 Cálculo de $\Delta_f G_{298}^{\circ}$

Con los datos del apéndice de  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  y  $S_{m,298}^{\circ}$  calcule  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  para  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y compare con el valor tabulado.

La reacción de formación es  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , por lo que

$$\begin{aligned} \Delta_f S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} &= S_{m,298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - S_{m,298, \text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - \frac{1}{2}S_{m,298, \text{O}_2(\text{g})}^{\circ} \\ \Delta_f S_{298}^{\circ} &= [69.91 - 130.684 - \frac{1}{2}(205.138)] \text{ J}/(\text{mol K}) = -163.34_3 \text{ J}/(\text{mol K}) \end{aligned}$$

$\Delta_f H_{298}^\circ$  es  $-285.830$  kJ/mol y (5.40) resulta en

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298}^\circ &= -285.830 \text{ kJ/mol} - (298.15 \text{ K})(-0.16334_3 \text{ kJ/mol-K}) \\ &= -237.129 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

lo cual concuerda con el valor tabulado en el apéndice.

### Ejercicio

Con los datos del apéndice de  $\Delta_f H^\circ$  y  $S_m^\circ$  calcule  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para  $\text{MgO}(c)$  y compare con el valor tabulado. (Respuesta:  $-569.41$  kJ/mol.)

En la figura 5.12 se grafican algunos valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$ , y el apéndice tabula  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para muchas sustancias. A partir de los valores tabulados de  $\Delta_f G_T^\circ$  se puede encontrar  $\Delta G_T^\circ$  para una reacción con (5.39).

### EJEMPLO 5.10 $\Delta G^\circ$ para una reacción

Encuentre  $\Delta G_{298}^\circ$  para  $4\text{NH}_3(g) + 3\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{N}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$  a partir de los datos del apéndice.

La sustitución de los valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  del apéndice en (5.39) da  $\Delta G_{298}^\circ$  como

$$[2(0) + 6(-237.129) - 3(0) - 4(-16.45)] \text{ kJ/mol} = -1356.97 \text{ kJ/mol}$$

### Ejercicio

Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta G_{298}^\circ$  para  $\text{C}_3\text{H}_8(g) + 5\text{O}_2(g) \rightarrow 3\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ . (Respuesta:  $-2108.22$  kJ/mol.)

Suponga que se quiere determinar  $\Delta G^\circ$  en una reacción a una temperatura que no es 298.15 K. Ya se mostró cómo encontrar  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  a temperaturas diferentes de 298.15 K. El uso de  $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$  da entonces  $\Delta G^\circ$  a cualquier temperatura  $T$ .

Se analizó ya el cálculo de propiedades termodinámicas a partir de datos calorimétricos.

Otra manera de tabular valores de  $\Delta_f G^\circ$  es tabular energías de Gibbs de estado normal convencionales  $G_{m,T}^\circ$ , definidas por  $G_{m,T}^\circ \equiv H_{m,T}^\circ - TS_{m,T}^\circ$ , donde  $H_{m,T}^\circ$  y  $S_{m,T}^\circ$  son los valores convencionales de la entalpía y la entropía (secciones 5.4 y 5.7). Para un elemento en su forma de referencia, la  $H_{m,298}^\circ$  convencional es cero [ecuación (5.17)], pero  $S_{m,298}^\circ$  no es cero. ( $S_{m,0}^\circ$  es cero.) Por tanto, la  $G_{m,298}^\circ$  convencional de un elemento no es cero.

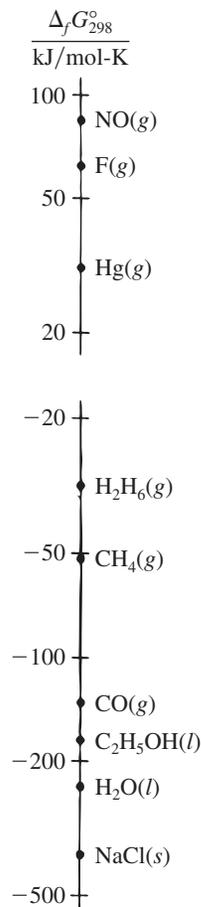


Figura 5.12

Valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$ . La escala es logarítmica.

## 5.9 TABLAS TERMODINÁMICAS

Las tabulaciones de datos termodinámicos incluyen por lo general  $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $S_{m,298}^\circ$ ,  $\Delta_f G_{298}^\circ$  y  $C_{P,m,298}^\circ$ . Las tablas antiguas usaban la caloría termodinámica ( $= 4.184$  J) como la unidad de energía. [Algunos físicos e ingenieros utilizan una caloría de la tabla de vapor internacional, definida como 4.1868 J.] Las tablas más recientes utilizan el joule.

Antes de 1982, la presión de estado normal recomendada  $P^\circ$  era 1 atm, y los valores en tablas antiguas corresponden a  $P^\circ = 1$  atm. En 1982, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) cambió la presión de estado normal recomendada a 1 bar, pues 1 bar ( $= 10^5$  Pa) es más compatible con unidades del SI que 1 atm. Las tablas más recientes utilizan  $P^\circ = 1$  bar. Las propiedades termodinámicas de sólidos y líquidos varían de manera muy lenta con la presión (sección 4.4), y el cambio de 1 atm (760 torr) a 1 bar (750.062 torr) tiene un efecto insignificante en las propiedades termodinámicas tabuladas de sólidos y líquidos. Para un gas, el estado normal es un gas ideal. Para un gas ideal,  $H_m$  y  $C_{P,m}$  dependen sólo de  $T$  y son independientes de la presión. Por tanto,  $\Delta_f H^\circ$  y  $C_{P,m}^\circ$  de gases no se ven afecta-

dos por el cambio a 1 bar. El efecto de un cambio de presión isotérmica en la entropía de un gas ideal está dado por (3.30) y la ley de Boyle como  $S_2 - S_1 = nR \ln(P_1/P_2)$ , por lo que

$$S_{m,T,1 \text{ bar}} - S_{m,T,1 \text{ atm}} = (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \ln(760/750.062) = 0.1094 \text{ J/(mol K)} \quad (5.41)$$

El cambio de 1 atm a 1 bar añade 0.109 J/(mol K) a la  $S_m^\circ$  de un gas. Este cambio es pequeño pero no insignificante. Como  $S_m^\circ$  cambia, así pasa con  $\Delta_f G^\circ$  si cualquier especie en la reacción de formación es un gas (véase el problema 5.49). Para un análisis completo de los efectos del cambio de 1 atm a 1 bar, véase R. D. Freeman, *J. Chem. Educ.*, **62**, 681 (1985).

Los valores tabulados de  $\Delta_f G_T^\circ$  y  $\Delta_f H_T^\circ$  dependen de las formas de referencia elegidas para los elementos a temperatura  $T$ . Hay una excepción importante a la regla en que la forma de referencia es la más estable a  $T$  y 1 bar. Para elementos que sean gases a 25°C y 1 bar, la mayoría de las tablas termodinámicas eligen la forma de referencias como un gas para todas las temperaturas por abajo de 25°C, aunque la forma estable podría ser un elemento líquido o sólido. Al mezclar datos de  $\Delta_f G^\circ$  y  $\Delta_f H^\circ$  de las dos tablas debe tenerse la certeza de que se usan las mismas formas de referencia en ambas tablas. De otra manera, pueden producirse errores.

$\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a temperaturas diferentes de 25°C se calculan a partir de tablas de  $\Delta_f H^\circ$ ,  $S_m^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$  a distintas temperaturas. En vez de tabular  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$  contra  $T$ , algunas tablas tabulan  $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$  (o  $H_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ$ ) contra  $T$  y  $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$  [o  $(G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ)/T$ ] contra  $T$ . Para encontrar  $\Delta H_T^\circ$  y  $\Delta G_T^\circ$  a partir de estas tablas, se usa

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum_i \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_i \quad (5.42)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T \sum_i \nu_i [(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T]_i \quad (5.43)$$

La ecuación (5.42) proviene de  $\sum_i \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_i = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ - \sum_i \nu_i H_{m,298,i}^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ . La ecuación (5.43) se demuestra de manera similar.

### EJEMPLO 5.11 $\Delta G_T^\circ$

En  $T = 1\,000 \text{ K}$ , algunos valores de  $-(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$  (advierta el signo menos) en J/(mol K) son 220.877 para  $\text{O}_2(\text{g})$ , 212.844 para  $\text{CO}(\text{g})$  y 235.919 para  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Encuentre  $\Delta G_{1\,000}^\circ$  para  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ .

Con los datos de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  del apéndice, se encuentra que  $\Delta H_{298}^\circ = -565.968 \text{ kJ/mol}$  (como en el ejemplo 5.5 de la sección 5.5). La sustitución en (5.43) resulta en

$$\begin{aligned} \Delta G_{1\,000}^\circ &= -565.968 \text{ kJ/mol} + (1\,000 \text{ K}) [2(-235.919) - 2(-212.844) \\ &\quad - (-220.877)] 10^{-3} \text{ kJ/(mol K)} \\ &= -391.241 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

#### Ejercicio

Para C(grafito),  $H_{m,1\,000}^\circ - H_{m,298}^\circ = 11.795 \text{ kJ/mol}$  y  $S_{m,1\,000}^\circ = 24.457 \text{ J/(mol K)}$ . Con estos datos y los del ejemplo encuentre  $\Delta G_{1\,000}^\circ$  para  $\text{C}(\text{grafito}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ . (Respuesta:  $-395.89 \text{ kJ/mol}$ .)

La cantidad  $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$  se encuentra al integrar datos de  $C_{P,m}^\circ$  de 25°C a  $T$ , pues  $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ . Se tiene

$$\begin{aligned} (G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T &= (H_{m,T}^\circ - TS_{m,T}^\circ)/T - H_{m,298}^\circ/T \\ &= (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T - S_{m,T}^\circ \end{aligned}$$

por lo que  $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$  se obtiene de los datos de  $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$  y  $S_{m,T}^\circ$ .

La razón de dividir  $G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$  entre  $T$  es hacer que la función varíe de manera lenta con  $T$ , lo cual permite una interpolación exacta en la tabla. La tabulación de  $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$  y  $(G_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)/T$  es conveniente porque estas cantidades se determinan a partir de propiedades sólo de una sustancia (en contraste con  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$ , que también dependen de las

propiedades de los elementos), y estas cantidades se conocen con más precisión que  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$ ; además, estas cantidades para gases ideales se calculan con precisión mediante mecánica estadística si se conoce la estructura molecular y las frecuencias de vibración.

Si se cuenta con datos termodinámicos a sólo 25°C para las especies de reacción, se necesitan expresiones de  $C_{P,m}^\circ$  de las especies para encontrar  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a otras temperaturas. Hay polinomios de  $C_{P,m}^\circ$  [ecuación (5.20)] en O. Knacke *et al.*, *Thermochemical Properties of Inorganic Substance*, 2a. ed., Springer-Verlag, 1991, para 900 sustancias inorgánicas; en Lide y Kehiaian, para 216 sustancias; y en Prausnitz, Poling y O'Connell, para 618 gases. Tales polinomios se generan con facilidad a partir de datos de  $C_{P,m}^\circ$  contra  $T$  con hoja de cálculo (sección 5.6).

Hay tablas de datos termodinámicos muy comunes para compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos de uno y dos carbonos, y especies (incluyendo iones) en solución acuosa en D. D. Wagman *et al.*, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, 1982, publicado por la American Chemical Society y el American Institute of Physics para el National Bureau of Standards (vol. 11, supl. 2, de *J. Phys. Chem. Ref. Data*). Estas tablas incluyen  $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,  $S_{m,298}^\circ$  y  $C_{P,m,298}^\circ$  para alrededor de 10 000 sustancias. Hay datos termodinámicos para compuestos inorgánicos y orgánicos a 25°C y otras temperaturas en *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 4, pp. 179-474. Se tabulan datos de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  para muchos compuestos orgánicos en J. B. Pedley *et al.*, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2a. ed., Chapman and Hall, 1986; J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds* (TRC Data Series), Springer-Verlag, 1994. Se presentan datos de  $S_{m,298}^\circ$  y  $C_{P,m,298}^\circ$  para 2 500 compuestos orgánicos de fase condensada en E. S. Domalski y E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1 (1996).

El libro electrónico de química del National Institute of Standards and Technology (NIST) ([webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/)) proporciona datos termodinámicos a 25°C de 7 000 compuestos orgánicos e inorgánicos, e incluye expresiones polinomiales de  $C_p$  de algunas sustancias.

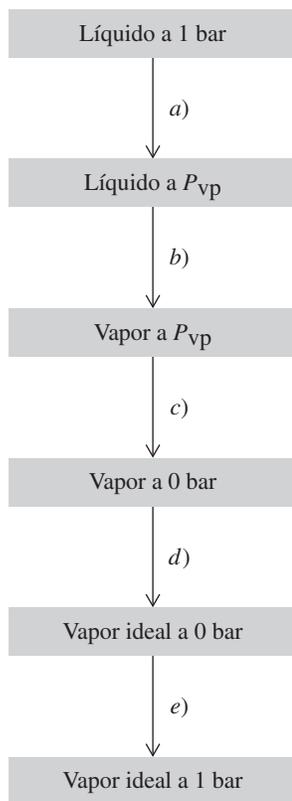
Se tabulan datos termodinámicos sobre intervalos amplios de temperatura de muchos compuestos inorgánicos en a) M. W. Chase *et al.*, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4a. ed., 1998, publicado por la American Chemical Society y el American Institute of Physics para el National Institute of Standards and Technology; b) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3a. ed., VCH, 1995; c) O. Knacke *et al.*, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2a. ed., Springer-Verlag, 1991; d) O. Kubaschewski y C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5a. ed., Pergamon, 1979.

Se presentan datos termodinámicos sobre un intervalo de  $T$  para compuestos orgánicos en a) D. R. Stull *et al.*, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, 1969 (datos de fase gaseosa); b) *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, 1966-1985, *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*, 1966-1985, *TRC Thermodynamic Tables—Hydrocarbons*, 1985—, *TRC Thermodynamic Tables—Non-Hydrocarbons*, 1985—, publicados todos en forma de hojas sueltas por el TRC Group ([trc.nist.gov/DEFAULT.HTM](http://trc.nist.gov/DEFAULT.HTM)); c) M. Frenkel *et al.*, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, vols. I y II (TRC Data Series), Springer-Verlag, 1994.

R. C. Wilhoit tabula datos termodinámicos de compuestos bioquímicos en el cap. 2 de H. D. Brown (ed.), *Biochemical Microcalorimetry*, Academic Press, 1969; véase también H. H. Hinz (ed.), *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, Springer-Verlag, 1986; R. A. Alberty, *Thermodynamics of Biochemical Reactions*, Wiley, 2003 (véase también [library.wolfram.com/infocenter/MathSource/797/](http://library.wolfram.com/infocenter/MathSource/797/)).

## 5.10 CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Se conocen cerca de  $3 \times 10^7$  compuestos químicos, y es probable que nunca se midan  $\Delta_f H^\circ$ ,  $S_m^\circ$ ,  $C_{P,m}^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$  de la mayoría de ellos. Se han propuesto varios métodos para estimar las propiedades termodinámicas de un compuesto del cual no existan datos. Los ingenieros químicos a menudo utilizan métodos de estimación. Es mucho más económico y rápido estimar cantidades termodinámicas desconocidas necesarias que medirlas, y las cantidades obtenidas por los métodos de estimación son lo bastante confiables para muchos propósitos. Una compilación sobresaliente de métodos de estimación confiable para propiedades termodinámicas y de transporte (capítulo 15) de líquidos y gases es Prausnitz, Poling y O'Connell.



**Figura 5.13**

Conversión de un líquido a 25°C y 1 bar en un gas ideal a 25°C y 1 bar.

## Aditividad de enlaces

Muchas propiedades se estiman como la suma de contribuciones de enlaces químicos. Con datos experimentales de compuestos de los cuales existen datos se llega a valores típicos de la contribución del enlace a la propiedad en cuestión. Estas contribuciones del enlace se usan entonces para estimar la propiedad del compuesto cuyos datos no estén disponibles. Debe subrayarse que este enfoque es sólo una aproximación.

Los métodos de aditividad de enlaces funcionan mejor con propiedades termodinámicas de *gas ideal*, y por lo general no son aplicables a líquidos o sólidos en virtud de los efectos impredecibles de fuerzas intermoleculares. En un compuesto que sea líquido o sólido a 25°C y 1 bar, el estado de gas ideal (al igual que el estado líquido superenfriado) no es estable. Sea  $P_{vp}$  la presión de vapor de líquido a 25°C. Para relacionar las propiedades termodinámicas observables de líquido a 25°C y 1 bar con las propiedades de gas ideal a 25°C y 1 bar se usa el siguiente proceso isotérmico a 25°C (figura 5.13): *a*) cambio de la presión de líquido de 1 bar a  $P_{vp}$ ; *b*) vaporizar reversiblemente el líquido a 25°C y  $P_{vp}$ ; *c*) reducir la presión de gas a cero; *d*) transformar con una varita mágica el gas real en un gas ideal; *e*) comprimir el gas ideal hasta  $P = 1$  bar. Como las diferencias entre las propiedades del gas real y de gas ideal a 1 bar son muy pequeñas, suelen reemplazarse los pasos *c*), *d*) y *e*) con una compresión del gas (suponiendo que se comporta de manera ideal) desde la presión  $P_{vp}$  hasta 1 bar. Además, el paso *a*) suele tener un efecto insignificante en las propiedades del líquido. Así, el conocimiento de  $\Delta H_m$  de vaporización permite encontrar estimaciones de las entalpías y entropías del líquido a partir de las entalpías y entropías estimadas de gas ideal. Los métodos de estimación de  $\Delta_{vap}H_m$  se analizan en *Prausnitz, Poling y O'Connell*, cap. 7.

Benson y Buss elaboraron una tabla de contribuciones de enlace a  $C_{P,m,298}^\circ$ ,  $S_{m,298}^\circ$  y  $\Delta_f H_{298}^\circ$  para compuestos en el estado de gas ideal [S. W. Benson y J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958)]. La suma de estas contribuciones permite estimar los valores  $S_{m,298}^\circ$  y  $C_{P,m,298}^\circ$  de gas ideal con errores habituales de 1 a 2 cal/(mol K) y de valores  $\Delta_f H_{298}^\circ$  con errores típicos de 3 a 6 kcal/mol. Debe advertirse que una contribución a  $S_{m,298}^\circ$  que surja de la simetría de la molécula debe incluirse para obtener resultados válidos.

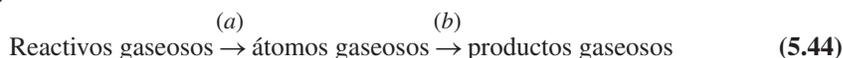
Por ejemplo, algunas contribuciones de aditividad de enlace a  $\Delta_f H_{298}^\circ$ /(kcal/mol) son

C—C	C—H	C—O	O—H
2.73	-3.83	-12.0	-27.0

Los valores de  $\Delta_f H_{298}^\circ$ /(kcal/mol) de  $C_2H_6(g)$  y  $C_4H_{10}(g)$  se predicen entonces como  $2.73 + 6(-3.83) = -20.2$  y  $3(2.73) + 10(-3.83) = -30.1$ , según se comparan con los valores experimentales  $-20.0$  para etano,  $-30.4$  para butano y  $-32.1$  para isobutano. Como los valores de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  son para la formación a partir de grafito y  $H_2$ , los valores de la contribución del enlace incorporan complementos para los cambios de entalpía de los procesos  $C(\text{grafito}) \rightarrow C(g)$  y  $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ .

## Energías de enlace

El concepto de **energía de enlace promedio** se relaciona estrechamente con el concepto de contribuciones de enlace a  $\Delta_f H^\circ$ . Suponga que se desea estimar  $\Delta H_{298}^\circ$  de una reacción de fase de *gas* con propiedades moleculares. Se tiene  $\Delta H_{298}^\circ = \Delta U_{298}^\circ + \Delta(PV)_{298}^\circ$ . Como se señaló en la sección 5.4, el término  $\Delta(PV)^\circ$  es por lo general mucho más pequeño que el término  $\Delta U^\circ$ , y  $\Delta H^\circ$  varía por lo general de manera lenta con  $T$ . Por tanto,  $\Delta H_{298}^\circ$  usualmente estará muy cerca de  $\Delta U_0^\circ$ , el cambio de la reacción en la energía interna del gas ideal en el límite de cero absoluto. Las fuerzas intermoleculares no contribuyen a las energías internas del gas ideal, y en el cero absoluto, las energías moleculares traslacional y rotacional son cero. Por tanto,  $\Delta U_0^\circ$  se debe a cambios en la energía electrónica molecular y en la energía vibracional molecular de punto cero (sección 2.11). Por tanto,  $\Delta U_0^\circ$  y  $\Delta H_{298}^\circ$  se deben en gran medida a cambios en la energía electrónica molecular. Para estimar este cambio, imaginamos la reacción que ocurre en la siguiente trayectoria:



En el paso *a*) se rompen todos los enlaces en la molécula y se forman átomos separados. Parece plausible que el cambio en la energía electrónica para el paso *a*) se *estime* como la suma de las

energías asociadas a cada enlace en las moléculas que reaccionan. En el paso (b) se forman productos a partir de átomos y se estima el cambio de energía como menos la suma de las energías de enlace en los productos.

Para ver cómo encontrar las energías de enlace a partir de datos experimentales, considere el proceso de atomización de fase de gas.



(La **atomización** es la disociación de una sustancia en átomos de fase gaseosa.) La energía de enlace promedio C—H en el metano se define como un cuarto de  $\Delta H_{298}^\circ$  para la reacción (5.45). Del apéndice,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{CH}_4$  es  $-74.8$  kJ/mol.  $\Delta H_{298}^\circ$  para la sublimación de grafito en  $\text{C}(g)$  es  $716.7$  kJ/mol. Por consiguiente,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{C}(g)$  es  $716.7$  kJ/mol, como se tabula en el apéndice. (Recuerde que  $\Delta_f H^\circ$  es cero para la forma *estable* de un elemento. A  $25^\circ\text{C}$ , la forma estable del carbono es grafito y no átomos de carbono gaseosos.)  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{H}(g)$  se tabula como  $218.0$  kJ/mol. [Esto es  $\Delta H_{298}^\circ$  para  $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}(g)$ .] Para (5.45) se tiene entonces

$$\Delta H_{298}^\circ = [716.7 + 4(218.0) - (-74.8)] \text{ kJ/mol} = 1663.5 \text{ kJ/mol}$$

En consecuencia, la energía de enlace promedio C—H en  $\text{CH}_4$  es  $416$  kJ/mol.

Para llegar a la energía de enlace-carbono-carbono, considere el proceso  $\text{C}_2\text{H}_6(g) \rightarrow 2\text{C}(g) + 6\text{H}(g)$ . Los valores de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  del apéndice dan  $\Delta H_{298}^\circ = 2826$  kJ/mol para esta reacción. Esta  $\Delta H_{298}^\circ$  se toma como la suma de las contribuciones de seis enlaces C—H y un enlace C—C. El uso del valor de  $\text{CH}_4$  de  $416$  kJ mol<sup>-1</sup> para el enlace C—H produce la energía de enlace C—C como  $[2826 - 6(416)]$  kJ/mol =  $330$  kJ/mol.

El método de la energía de enlace promedio estimaría entonces el calor de atomización de propano  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(g)$  a  $25^\circ\text{C}$  como  $[8(416) + 2(330)]$  kJ/mol =  $3988$  kJ/mol. Se rompe la formación de propano en dos pasos:



Los datos de  $\Delta_f H^\circ$  del apéndice dan  $\Delta H_{298}^\circ$  para el primer paso como  $3894$  kJ/mol. Se estimó  $\Delta H_{298}^\circ$  para el segundo paso como  $-3988$  kJ/mol. Por tanto, la estimación de la energía de enlace promedio de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  del propano es  $-94$  kJ/mol. El valor experimental es  $-104$  kJ/mol, por lo que hay un error de  $10$  kJ/mol.

Algunos valores de las energías de enlace promedio se listan en la tabla 19.1, sección 19.1. Los valores de C—H y C—C tabulados difieren un poco de los calculados antes, para lograr un mejor acuerdo con los valores experimentales.

El método de contribución de la aditividad de enlace y el método de la energía de enlace promedio para determinar  $\Delta_f H_{298}^\circ$  son equivalentes entre sí. Cada contribución de enlace a  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de un hidrocarburo se combina con las energías de enlace y los cambios de entalpía del proceso  $\text{C}(\text{grafito}) \rightarrow \text{C}(g)$  y  $\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}(g)$  (véase el problema 5.55).

Para estimar  $\Delta H_{298}^\circ$  en una reacción de fase gaseosa, se usa (5.44) para escribir  $\Delta H_{298}^\circ = \Delta_{\text{at}} H_{298,\text{re}}^\circ - \Delta_{\text{at}} H_{298,\text{pr}}^\circ$ , donde  $\Delta_{\text{at}} H_{\text{re}}^\circ$  y  $\Delta_{\text{at}} H_{\text{pr}}^\circ$  los calores de atomización de los reactivos y productos, se encuentran al sumar las energías de enlace. A menudo se incluyen correcciones para las energías de deformación en compuestos de anillo pequeño, energías de resonancia en compuestos conjugados y energías estéricas en compuestos voluminosos.

Así, la contribución principal a  $\Delta H^\circ$  de una reacción de fase gaseosa proviene del cambio en la energía electrónica que ocurre cuando los enlaces se rompen y se forman nuevos. Los cambios en las energías traslacional, rotacional y vibracional hacen contribuciones mucho más pequeñas.

### Aditividad de grupo

Los cálculos de aditividad de enlace y de energía de enlace suelen dar estimaciones razonables de los cambios de entalpía de fase gaseosa, pero pueden presentar errores importantes. Una mejora en la aditividad de enlace es el método de las contribuciones de grupo. En este caso, se estiman cantidades termodinámicas como la suma de las contribuciones de grupos en la molécula. Se incluyen correcciones para la deformación de anillo y para ciertas interacciones no ligadas (como la repulsión entre dos grupos de metilo ligados a carbonos adyacentes y en una conformación *gauche*). Un **grupo** consiste en un átomo en la molécula junto con los átomos

ligados a él. Sin embargo, no se considera que un átomo ligado a sólo un átomo produce un grupo. La molécula  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  contiene tres grupos  $\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})$  un grupo  $\text{C}-(\text{C})_4$ , un grupo  $\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2$  y un grupo  $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Cl})$ , donde el átomo central de cada grupo se lista primero.

El método de contribución de grupo requiere tablas con mucho más entradas que el método de contribución de enlace. Se presentan tablas de contribuciones de grupo de fase gaseosa a  $\Delta_f H^\circ$ ,  $C_{p,m}^\circ$  y  $S_m^\circ$  para 300 a 1 500 K en S. W. Benson *et al.*, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969), y S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2a. ed., Wiley-Interscience, 1976. Véase también N. Cohen y S. W. Benson, *Chem. Rev.*, **93**, 2 419 (1993). Estas tablas dan valores de gases ideales de  $C_{p,m}^\circ$  y  $S_m^\circ$  con errores habituales de 1 cal/(mol K) y valores de gas ideal de  $\Delta_f H^\circ$  con errores habituales de 1 o 2 kcal/mol. Algunos valores de aditividad de grupo de fase gaseosa para  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (kJ/mol) son

$\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3$	$\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2$	$\text{C}-(\text{C})_3\text{H}$	$\text{C}-(\text{C})_4$	$\text{O}-(\text{C})(\text{H})$	$\text{O}-(\text{C})_2$	$\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2\text{O}$	$\text{C}-(\text{H})_3(\text{O})$
-41.8	-20.9	-10.0	-0.4	-158.6	-99.6	-33.9	-41.8

Se tabularon valores de aditividad de grupo de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  para compuestos de C-H-O sólidos, líquidos y gaseosos en N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1 411 (1996). Los errores absolutos promedio son 1.3 kcal/mol para gases, 1.3 kcal/mol para líquidos y 2.2 kcal/mol para sólidos. (Se omitieron unos cuantos compuestos con grandes errores al calcular estos errores.)

Los programas de computadora CHETAH ([www.chetah.usouthal.edu/](http://www.chetah.usouthal.edu/)), NIST Therm/Est ([www.esm-software.com/nist-thermest](http://www.esm-software.com/nist-thermest)) y Estructuras Orgánicas y Propiedades del NIST ([www.esm-software.com/nist-struct-pro](http://www.esm-software.com/nist-struct-pro)) usan el método de aditividad de grupo de Benson para estimar propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos.

### Signo de $\Delta S^\circ$

Considere ahora  $\Delta S^\circ$ . Las entropías de gases son sustancialmente más altas que las de líquidos y sólidos, y las sustancias con moléculas de sustancia original tienen entropías similares. Por tanto, en reacciones que sólo implican gases, líquidos puros y sólidos puros, el signo de  $\Delta S^\circ$  por lo general se determina por el cambio en el número total de moles de gases. Si el cambio en los moles de gases es positivo,  $\Delta S^\circ$  será positiva; si este cambio es negativo,  $\Delta S^\circ$  será negativa; si este cambio es cero,  $\Delta S^\circ$  será pequeña. Por ejemplo, para  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , el cambio en moles de gases es  $-3$ , y esta reacción tiene  $\Delta S_{298}^\circ = -327 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

### Otros métodos de estimación

Las propiedades termodinámicas de compuestos de fase gaseosa a menudo se calculan con gran precisión al combinar fórmulas de mecánica estadística con cálculos de mecánica cuántica o de mecánica molecular.

## 5.11 LA INALCANZABILIDAD DEL CERO ABSOLUTO

Además de la formulación de Nernst-Simon de la tercera ley, con frecuencia se da otra de esta ley, la *formulación de la inalcanzabilidad*. En 1912, Nernst dio una “derivación” de la inalcanzabilidad del cero absoluto a partir de la segunda ley de la termodinámica (véase el problema 3.37). Sin embargo, Einstein demostró que el argumento de Nernst era falso, de manera que el enunciado de inalcanzabilidad no puede derivarse de la segunda ley. [Para detalles, véase P. S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, Wiley, 1937, pp. 244-245; F. E. Simon, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 397 (1951); P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); M. L. Boas, *Am. J. Phys.*, **28**, 675 (1960).]

La inalcanzabilidad del cero absoluto suele considerarse una formulación de la tercera ley de la termodinámica, equivalente a la formulación de la entropía (5.25). En varios textos se ofrecen supuestas demostraciones de esta equivalencia. Sin embargo, los estudios cuidadosos del asunto muestran que las formulaciones de la inalcanzabilidad y de la entropía de la tercera ley no son equivalentes [P. T. Landsberg, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363 (1956); R. Haase, pp. 86-96, en *Eyring, Henderson y Jost*, vol. I]. Haase concluyó que la inalcanzabilidad del cero absoluto es una consecuencia de la primera y segunda leyes más el enunciado de Nernst-Simon de la

tercera ley. Sin embargo, Landsberg no estuvo de acuerdo con esta conclusión y el trabajo de Wheeler también indica que la formulación de la inalcanzabilidad no se desprende de la primera y segunda leyes más el enunciado de Nernst-Simon [J. C. Wheeler, *Phys. Rev. A*, **43**, 5 289 (1991); **45**, 2 637 (1992)]. Landsberg afirma que la tercera ley de la termodinámica debe considerarse consistente en dos enunciados no equivalentes: el enunciado de la entropía de Nernst-Simon y el enunciado de la inalcanzabilidad [P. T. Landsberg, *Am. J. Phys.*, **65**, 269 (1997)].

Aunque el cero absoluto es inalcanzable, se han logrado temperaturas tan bajas como  $2 \times 10^{-8}$  K. Se puede usar el efecto de Joule-Thomson para licuar gas helio. Al bombear al exterior el vapor de helio sobre el líquido, y provocar así que el helio líquido se evapore con rapidez, se alcanzan temperaturas de casi 1 K. Para lograr temperaturas más bajas es posible usar desmagnetización adiabática. Para detalles, véase Zemansky y Dittman, caps. 18 y 19, y P. V. E. McClintock *et al.*, *Matter at Low Temperatures*, Wiley, 1984. La temperatura más baja alcanzada en un medio material con desmagnetización adiabática es  $1.2 \times 10^{-5}$  K [K. Gloos *et al.*, *J. Low. Temp. Phys.*, **73**, 101 (1988); *Discover*, junio de 1989, p. 16]. Al combinar luz láser, un campo magnético inhomogéneo aplicado y radiación de radiofrecuencia aplicada, unos físicos enfriaron una muestra de 2 000 átomos en fase gaseosa y baja presión de  $^{87}\text{Rb}$  hasta  $2 \times 10^{-8}$  K [M. H. Anderson *et al.*, *Science*, **269**, 198 (1995); [jilawww.colorado.edu/bec/](http://jilawww.colorado.edu/bec/)]. Se han enfriado átomos de plata hasta una temperatura de espín nuclear de  $2 \times 10^{-9}$  K mediante desmagnetización adiabática (O. V. Lounasmaa, *Physics Today*, octubre de 1989, p. 26).

## 5.12 RESUMEN

El estado normal (simbolizado con el superíndice  $^{\circ}$ ) de un líquido o sólido puro a temperatura  $T$  se define como el estado con  $P = 1$  bar; en un gas puro, el estado normal tiene  $P = 1$  bar y el gas se comporta de manera ideal.

Los cambios normales de entalpía, entropía y energía de Gibbs en la reacción química  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$  se definen como  $\Delta H_T^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^{\circ}$ ,  $\Delta S_T^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^{\circ}$  y  $\Delta G_T^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^{\circ}$ , y se relacionan por medio de  $\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}$ .  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}$  de una reacción se calculan a partir de valores tabulados de  $\Delta_f H^{\circ}$  y  $\Delta_f G^{\circ}$  de las especies implicadas mediante  $\Delta H_T^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{T,i}^{\circ}$  y  $\Delta G_T^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^{\circ}$ , donde la entalpía normal y la energía de formación de Gibbs  $\Delta_f H_i^{\circ}$  y  $\Delta_f G_i^{\circ}$  corresponden a la formación de un mol de sustancia  $i$  a partir de sus elementos en sus formas de referencia.

La convención de que  $S_0^{\circ} = 0$  para todos los elementos y la tercera ley de la termodinámica ( $\Delta S_0 = 0$  para cambios que implican sólo sustancias en equilibrio interno) lleva a un valor convencional de  $S_0^{\circ}$  de cero para toda sustancia. El valor  $S_{m,T}^{\circ}$  convencional de una sustancia se determina entonces mediante la integración de  $C_{p,m}^{\circ}/T$  desde el cero absoluto con inclusión de  $\Delta S$  de cualesquiera transición de fase.

Con  $\Delta H^{\circ}$  (o  $\Delta S^{\circ}$ ) a una temperatura y datos  $C_p^{\circ}$ , se calcula  $\Delta H^{\circ}$  (o  $\Delta S^{\circ}$ ) a otra temperatura.

Para evitar confusión, es esencial prestar mucha atención a los símbolos termodinámicos, inclusive subíndices y superíndices. Las cantidades  $H$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta_f H^{\circ}$  por lo general tienen diferentes significados.

En este capítulo se analizaron tipos importantes de cálculo:

- Determinación de  $\Delta H^{\circ}$  de una reacción al combinar valores de  $\Delta H^{\circ}$  de otras reacciones (ley de Hess).
- Cálculo de  $\Delta_r U$  a partir de datos de bomba calorimétrica adiabática.
- Cálculo de  $\Delta H^{\circ}$  a partir de  $\Delta U^{\circ}$  y viceversa.
- Cálculo de  $S_m^{\circ}$  de una sustancia pura a partir de datos de  $C_{p,m}^{\circ}$ , entalpías de cambio de fase y la ley  $T^3$  de Debye.
- Cálculo de  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}$  de reacciones químicas de datos tabulados de  $\Delta_f H^{\circ}$ ,  $S_m^{\circ}$  y  $\Delta_f G^{\circ}$ .
- Determinación de  $\Delta H^{\circ}$  (o  $\Delta S^{\circ}$ ) a una temperatura a partir de  $\Delta H^{\circ}$  (o  $\Delta S^{\circ}$ ) a otra temperatura y datos  $C_{p,m}^{\circ}(T)$ .
- Estimación de  $\Delta H^{\circ}$  mediante energías de enlace.
- Ajustar ecuaciones a datos mediante una hoja de cálculo.

## LECTURAS ADICIONALES

Calores de reacción y calorimetrías: *McGlashan*, pp. 17-25, 48-71; *Rossiter, Hamilton y Baetzold*, vol. VI, cap. 7; S. Sunner y M. Mansson (eds.), *Combustion Calorimetry*, Pergamon, 1979. La tercera ley: *Eyring, Henderson y Jost*, vol. I, pp. 86-96, 436-486.

Para fuentes de datos, véase la sección 5.9.

## PROBLEMAS

### Sección 5.1

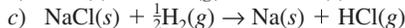
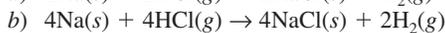
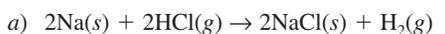
**5.1** ¿Verdadero o falso? *a)* El término *estado normal* implica que la temperatura es 0°C. *b)* El término *estado normal* implica que la temperatura es 25°C. *c)* El estado normal de un gas puro es el gas puro a una presión de 1 bar y temperatura *T*.

### Sección 5.2

**5.2** ¿Verdadero o falso? *a)* Las unidades SI de  $\Delta H^\circ$  para una reacción son J. *b)* Duplicar los coeficientes de una reacción duplica su  $\Delta H^\circ$ . *c)*  $\Delta H^\circ$  depende de la temperatura. *d)* La reacción  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  tiene  $\sum_i \nu_i = -2$ .

**5.3** Para  $2\text{H}_2\text{S}(g) + 3\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{SO}_2(g)$ , exprese  $\Delta H_T^\circ$  en términos de las entalpías molares de estado normal  $H_{m,i}^\circ$  de las especies implicadas.

**5.4** Para  $\text{Na}(s) + \text{HCl}(g) \rightarrow \text{NaCl}(s) + \frac{1}{2}\text{H}_2(g)$ ,  $\Delta H_{298}^\circ$  es  $-319 \text{ kJ/mol}^{-1}$ . Encuentre  $\Delta H_{298}^\circ$  para:



### Sección 5.3

**5.5** ¿Verdadero o falso? *a)*  $\Delta_f H_{298}^\circ$  es cero para O(g). *b)*  $\Delta_f H_{298}^\circ$  es cero para O<sub>2</sub>(g). *c)*  $\Delta_f H_{400}^\circ$  es cero para O<sub>2</sub>(g).

**5.6** Para cada uno de los casos siguientes, escriba la reacción de formación a partir de los elementos de la forma de referencia a temperatura ambiente: *a)* CCl<sub>4</sub>(l); *b)* NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH(s); *c)* H(g); *d)* N<sub>2</sub>(g).

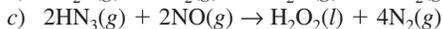
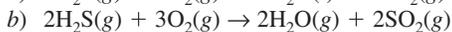
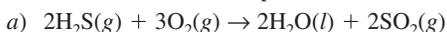
**5.7** ¿Para cuáles elementos es la forma de referencia a 25°C *a)* un líquido y *b)* un gas?

### Sección 5.4

**5.8** Escriba reacciones balanceadas para la combustión de un mol de cada una de las siguientes sustancias para dar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l). *a)* C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(g) y *b)* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l).

**5.9** ¿Verdadero o falso? *a)* Cuando la sucrosa se quema en un calorímetro adiabático a volumen constante,  $\Delta U = 0$  para el proceso de combustión, donde el sistema consta del contenido del calorímetro. *b)* La reacción  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$  tiene  $\Delta H_T^\circ < \Delta U_T^\circ$ . *c)* La reacción  $\text{N}_2(g) \rightarrow 2\text{N}(g)$  es endotérmica. *d)* Cuando una reacción exotérmica se efectúa en un contenedor adiabático, los productos están a una temperatura más alta que los reactivos. *e)* Para CH<sub>3</sub>OH(l),  $\Delta_f H_{298}^\circ - \Delta_f U_{298}^\circ$  es igual a  $\Delta_c H_{298}^\circ - \Delta_c U_{298}^\circ$  [donde H<sub>2</sub>O(l) se forma en la reacción de combustión].

**5.10** Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta H_{298}^\circ$  para:



**5.11** *a)* Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta_c H_{298}^\circ$  y  $\Delta_c U_{298}^\circ$  de  $\alpha$ -D-glucosa(c), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, para dar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l). *b)* 0.7805 g de  $\alpha$ -D-glucosa se queman en la bomba calorimétrica adiabática de la figura 5.4. La bomba está rodeada por 2.500 L de H<sub>2</sub>O a 24.030°C. La bomba es de acero y pesa 14.05 kg. Los valores específicos a presión constante del agua y el acero a 24°C son 4.180 y 0.450 J/(g°C), respectivamente. La densidad del agua a 24°C es 0.9973 g/cm<sup>3</sup>. Si la capacidad calorífica de los compuestos químicos en la bomba es insignificante comparada con la capacidad calorífica de la bomba y

el agua de los alrededores, encuentre la temperatura final del sistema. Ignore la dependencia de la temperatura de *C<sub>p</sub>*. Ignore los cambios en las funciones termodinámicas que ocurren cuando los reactivos y los productos se llevan de sus estados normales a los que ocurren en el calorímetro.

**5.12** Repita el problema 5.11*b* considerando la capacidad calorífica de los contenidos de la bomba. La bomba tiene un volumen interior de 380 cm<sup>3</sup> y al principio se llena con O<sub>2</sub>(g) y una presión de 30 atm.

**5.13** Al quemar 0.6018 g de naftaleno, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(s), en una bomba calorimétrica adiabática, se observa un aumento de temperatura de 2.035 K y se queman 0.0142 g de alambre de fusible (para encender la muestra). En el mismo calorímetro, la combustión de 0.5742 g de ácido benzoico producen un aumento de temperatura de 1.270 K y la quema de 0.0121 g de alambre de fusible. Se sabe que la  $\Delta U$  para la combustión de ácido benzoico en condiciones de bomba típicas es  $-26.434 \text{ kJ/g}$ , y la  $\Delta U$  para la combustión del alambre es  $-6.28 \text{ kJ/g}$ . *a)* Encuentre la capacidad calorífica promedio del calorímetro y sus contenidos. Ignore la diferencia en la capacidad calorífica entre los químicos y los dos experimentos. *b)* Ignore los cambios en las funciones termodinámicas que ocurren cuando las especies se llevan de sus estados normales a los que ocurren en el calorímetro y encuentre  $\Delta_c U^\circ$  y  $\Delta_c H^\circ$  del naftaleno.

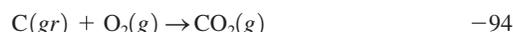
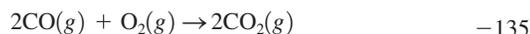
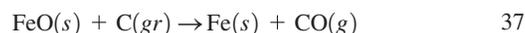
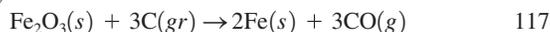
**5.14** La reacción  $2\text{A}(g) + 3\text{B}(l) \rightarrow 5\text{C}(g) + \text{D}(g)$  se efectúa en una bomba calorimétrica adiabática. Un exceso de A se añade a 1.450 g de B. El peso molecular de B es 168.1. La reacción se completa hasta el final. La temperatura inicial es 25.000°C. Después de la reacción, la temperatura es 27.913°C. Una corriente directa de 12.62 mA (miliamperes) que fluye a través del calorímetro durante 812 s es necesaria para llevar la mezcla del producto de 25.000°C a 27.913°C, con una caída de potencial en el calentador de 8.412 V. Ignore los cambios en las funciones termodinámicas que ocurren cuando los reactivos y los productos se llevan de sus estados normales a los estados que ocurren en el calorímetro y estime  $\Delta U_{298}^\circ$  y  $\Delta H_{298}^\circ$  para esta reacción. (Un watt = un volt × un ampere = un joule por segundo.)

**5.15** Para  $\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ , encuentre  $\Delta H_{298}^\circ - \Delta U_{298}^\circ$  *a)* sin considerar  $V_{m,\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$  y *b)* sin ignorar  $V_{m,\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$ .

**5.16** La entalpía normal de combustión a 25°C de acetona líquida (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO a CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l) es  $-1790 \text{ kJ/mol}$ . Encuentre  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO(l).

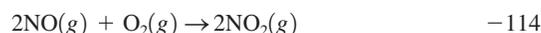
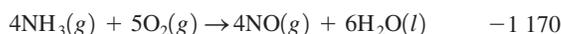
**5.17** La entalpía normal de combustión del aminoácido sólido alanina, NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)COOH, a CO<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(l) y N<sub>2</sub>(g) a 25°C es  $-1623 \text{ kJ/mol}$ . Encuentre  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de la alanina sólida. Emplee los datos del apéndice.

**5.18** Dados los siguientes valores  $\Delta H_{298}^\circ$  en kcal/mol, donde *gr* indica grafito,



determine  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de FeO(s) y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s).

**5.19** Dados los siguientes valores de  $\Delta H_{298}^\circ$ /(kJ/mol),





encuentre  $\Delta H_{298}^\circ$  para  $\text{NH}_3(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{HNO}_3(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$  sin usar los datos del apéndice.

**5.20** Aplique  $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$  a la ecuación (1) anterior a la ecuación (5.11) y, con los datos de las ecuaciones (1), (2) y (3), determine  $\Delta_f H_{298}^\circ$  de  $\text{C}_2\text{H}_6(g)$ .

**5.21** a) Un gas obedece la ecuación de estado  $P(V_m - b) = RT$ , donde  $b$  es una constante. Muestre que, para este gas,  $H_{m,\text{id}}(T, P) - H_{m,\text{re}}(T, P) = -bP$ . b) Si  $b = 45 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , calcule  $H_{m,\text{id}} - H_{m,\text{re}}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar.

**5.22** Con los datos del apéndice encuentre la  $H_m^\circ$  convencional de a)  $\text{H}_2(g)$  a  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{H}_2(g)$  a  $35^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $25^\circ\text{C}$  y d)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $35^\circ\text{C}$ . Ignore la dependencia de la temperatura de  $C_p$ .

## Sección 5.5

**5.23** ¿Verdadero o falso? a) La tasa de cambio de  $\Delta H^\circ$  respecto de la temperatura es igual a  $\Delta C_p^\circ$ . b) La tasa de cambio de  $\Delta H^\circ$  respecto de la presión es cero. c) Para una reacción que incluye sólo gases ideales,  $\Delta C_p^\circ$  es independiente de la temperatura. d)  $\int_{T_1}^{T_2} T dT = \frac{1}{2}(T_2 - T_1)^2$ .

**5.24** Con los datos en el apéndice y la aproximación de ignorar la dependencia de la temperatura a  $C_{p,m}^\circ$  estime  $\Delta H_{370}^\circ$  para las reacciones del problema 5.10.

**5.25** Calcule  $\Delta_f H_{1000}^\circ$  de  $\text{HCl}(g)$  con los datos del apéndice y con las siguientes expresiones para  $C_{p,m}^\circ/[\text{J}/(\text{mol K})]$ , las cuales se cumplen de 298 K a 1 500 K.

$$\begin{aligned} 27.14 + 0.009274(T/\text{K}) - 1.381(10^{-5} T^2/\text{K}^2) \\ + 7.645(10^{-9} T^3/\text{K}^3) \\ 26.93 + 0.03384(T/\text{K}) - 3.896(10^{-5} T^2/\text{K}^2) \\ + 15.47(10^{-9} T^3/\text{K}^3) \\ 30.67 - 0.007201(T/\text{K}) - 1.246(10^{-5} T^2/\text{K}^2) \\ - 3.898(10^{-9} T^3/\text{K}^3) \end{aligned}$$

para  $\text{H}_2(g)$ ,  $\text{Cl}_2(g)$  y  $\text{HCl}(g)$ , en ese orden.

## Sección 5.6

**5.26** Elabore una hoja de cálculo y verifique el ajuste de la  $C_p$  del CO dado en la sección 5.6.

**5.27** Los valores de  $C_{p,m}^\circ/(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$  para  $\text{O}_2(g)$  a valores de  $T/\text{K}$  de 298.15, 400, 500, . . . , 1 500 son 29.376, 30.106, 31.091, 32.090, 32.981, 33.733, 34.355, 34.870, 35.300, 35.667, 35.988, 36.277 y 36.544. Con la hoja de cálculo ajuste un polinomio cúbico [ecuación (5.20)] a estos datos.

**5.28** En vez de insertar una línea de tendencia, otro procedimiento de Excel para ajustar una función cúbica a los datos de  $C_p$  es el siguiente. Introduzca los datos de la  $C_p$  en las celdas A3 a A15; introduzca los valores de  $T$  en B3 a B15; introduzca los valores de  $T^2$  en C3 a C15 mediante la fórmula =B3^2 en C3, y copie y pegue esta fórmula en C4 a C15; ingrese los valores de  $T^3$  en D3 a D15. Del menú Herramientas, elija Análisis de datos. (En Excel 2007, haga clic en la etiqueta Datos y después en Análisis de datos.) (Si Análisis de datos no es visible en el menú Herramientas, elija Adicionales en el menú Herramientas, verifique en Análisis ToolPak y haga clic en OK.) En la ventana de Análisis de datos elija Regresión y haga clic en OK. En Intervalo de entrada Y introduzca A3:A15 (los dos puntos indican un intervalo); en Intervalo de entrada X introduzca B3:D15; haga clic en la ventana de Residuales, en la ventana de Ajuste lineal, y en la ventana de Gráfica

de residuales; después haga clic en OK. En una nueva hoja de cálculo se obtendrán los datos de salida que incluyen los coeficientes deseados en una columna denominada Coeficientes. También se tabularán los valores de  $C_p$  predichos y sus errores (los **residuales**). (Puede ir de una hoja de cálculo a otra haciendo clic en la etiqueta de la hoja deseada en la parte baja de la pantalla.) Realice este procedimiento para los datos de entrada de  $C_p$  del CO y verifique que se encuentran los mismos resultados que en la sección 5.6. El procedimiento de regresión permite determinar los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , . . . en el ajuste  $g(x) = A + Bf_1(x) + Cf_2(x) + Df_3(x) + \dots$ , donde  $f_1, f_2, f_3, \dots$  son funciones que no contienen constantes desconocidas. En este ejemplo, las  $f$  son  $T, T^2$  y  $T^3$ .

**5.29** Otra forma además de (5.20) para ajustar los datos de  $C_p$  es  $A + BT + CT^2 + D/T^2$ . Mediante el procedimiento de regresión del problema 5.28 encuentre los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  que aplique en los datos CO. Necesitará una columna que contenga valores de  $1/T^2$ . Con la hoja de cálculo estime la suma de los cuadrados de los residuales para este ajuste y compare con el ajuste dado por (5.20). Ingrese la fórmula de Excel =SUM(K3:K15) en una celda y la suma de los números de las celdas K3 a K15 se coloca en esa celda.

## Sección 5.7

**5.30** ¿Verdadero o falso? En la combustión de glucosa,  $\Delta S_f^\circ$  es igual a  $\Delta H_f^\circ/T$ .

**5.31** Para el sólido 1,2,3-trimetilbenceno,  $C_{p,m}^\circ = 0.62 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 10.0 K. Encuentre  $S_m^\circ$  a 10.0 K para esta sustancia. Determine  $C_{p,m}^\circ$  y  $S_m^\circ$  a 6.0 K para esta sustancia.

**5.32** La sustancia Y se funde a 200 K y 1 atm con  $\Delta_{\text{fus}} H_m = 1 450 \text{ J/mol}$ . En el estado sólido de Y,  $C_{p,m}^\circ = cT^3 + dT^4$  para  $10 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  y  $C_{p,m}^\circ = e + fT + gT^2 + hT^3$  para  $20 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ . Para Y líquido,  $C_{p,m}^\circ = i + jT + kT^2 + lT^3$  para  $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . a) Expresé  $S_{m,300}^\circ$  de líquido Y en términos de las constantes  $c, d, e, \dots, l$ . b) Expresé  $H_{m,300}^\circ - H_{m,0}^\circ$  de líquido Y en términos de estas constantes. Ignore la diferencia entre las propiedades a 1 atm y 1 bar del sólido y el líquido.

**5.33** Los siguientes son los valores de  $C_{p,m}$  a 1 atm para  $\text{SO}_2$  [principalmente de Giauque y Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938)]; el primer número en cada par es  $T/\text{K}$  y el segundo número (en negritas) es  $C_{p,m}$  en  $\text{cal}/(\text{mol K})$ . *Sólido*: 15, **0.83**; 20, **1.66**; 25, **2.74**; 30, **3.79**; 35, **4.85**; 40, **5.78**; 45, **6.61**; 50, **7.36**; 55, **8.02**; 60, **8.62**; 70, **9.57**; 80, **10.32**; 90, **10.93**; 100, **11.49**; 110, **11.97**; 120, **12.40**; 130, **12.83**; 140, **13.31**; 150, **13.82**; 160, **14.33**; 170, **14.85**; 180, **15.42**; 190, **16.02**; 197.64, **16.50**. *Líquido*: 197.64, **20.98**; 200, **20.97**; 220, **20.86**; 240, **20.76**; 260, **20.66**; 263.1, **20.64**. *Gas*: 263.1, **9.65**; 280, **9.71**; 298.15, **9.80**. a) Ajuste de datos del sólido a un polinomio  $T$  con una hoja de cálculo o algún otro programa de computadora adecuado. Verifique que tiene un buen ajuste. Haga lo mismo con el líquido y el gas. b) Con los polinomios y la ley  $T^3$  de Debye (5.31) determine  $S_{m,298}^\circ$  de  $\text{SO}_2(g)$ .

**5.34** Suponga que en vez de la convención (5.22) se hubiera tomado  $S_{m,0}^\circ$  del grafito,  $\text{H}_2(s)$  y  $\text{O}_2(s)$  como  $a, b$  y  $c$ , respectivamente, donde  $a, b$  y  $c$  son ciertas constantes. a) ¿Cómo habría cambiado  $S_{m,298}^\circ$  para el grafito,  $\text{H}_2(g)$ ,  $\text{O}_2(g)$ ,  $\text{CH}_4(g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(l)$  y  $\text{CO}_2(g)$  a partir de sus valores tabulados en el apéndice? b) ¿Cómo habría cambiado  $\Delta S_{298}^\circ$  para  $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$  a partir de su valor calculado con los datos del apéndice?

**5.35** Con los datos del apéndice y los que preceden a la ecuación (4.54) y ciertas aproximaciones calcule la  $S_m$  convencional de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a a) 298.15 K y 1 bar; b) 348.15 K y 1 bar; c) 298.15 K y 100 bar, y d) 348.15 K y 100 bar.

**5.36** Para las reacciones del problema 5.10, determine  $\Delta S_{298}^{\circ}$  de los datos del apéndice.

**5.37** Para las reacciones del problema 5.10, encuentre  $\Delta S_{370}^{\circ}$ ; ignore la variación de temperatura en  $\Delta C_p^{\circ}$ .

**5.38** Derive la ecuación (5.37) para  $\Delta S_{T_2}^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ}$ .

**5.39** a) Con los datos del apéndice de  $S_{m,298}^{\circ}$  y la expresión para  $\Delta C_p^{\circ}(T)$  en el ejemplo 5.6 de la sección 5.5 determine  $\Delta S_{1000}^{\circ}$  correspondiente a  $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$ . b) Repita el cálculo con los datos de  $C_{p,m,298}^{\circ}$  y suponga que  $\Delta C_p^{\circ}$  es independiente de  $T$ .

**5.40** Para presiones razonablemente bajas, una buena ecuación de estado es la ecuación truncada del virial (sección 8.2)  $PV_m/RT = 1 + f(T)P$ , donde  $f(T)$  es una función de  $T$  (diferente para gases distintos). Demuestre que para esta ecuación de estado

$$S_{m,\text{id}}(T, P) - S_{m,\text{re}}(T, P) = RP[f(T) + Tf'(T)]$$

## Sección 5.8

**5.41** Para urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(c)$ ,  $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -333.51 \text{ kJ/mol}$  y  $S_{m,298}^{\circ} = 104.60 \text{ J/(mol K)}$ . Con ayuda de los datos del apéndice, encuentre  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  de la urea.

**5.42** Para las reacciones del problema 5.10, encuentre  $\Delta G_{298}^{\circ}$  con a) los resultados de los problemas 5.10 y 5.36, y b) los valores de  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  en el apéndice.

**5.43** Para las reacciones del problema 5.10, con los resultados de los problemas 5.24 y 5.37 determine  $\Delta G_{370}^{\circ}$ .

**5.44** Con los datos del apéndice encuentre la  $G_{m,298}^{\circ}$  convencional para a)  $\text{O}_2(g)$ ; b)  $\text{H}_2\text{O}(l)$ .

## Sección 5.9

**5.45** Consulte en una de las referencias citadas cerca del final de la sección 5.9 datos de  $\Delta_f G^{\circ}$  a 1 000 K para determinar la  $\Delta G_{1000}^{\circ}$  correspondiente a  $\Delta G_{1000}^{\circ}$  para  $2\text{CH}_4(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{H}_2(g)$ .

**5.46** Algunos valores de  $(H_{m,2000}^{\circ} - H_{m,298}^{\circ})/(\text{kJ/mol})$  son 52.93 para  $\text{H}_2(g)$ , 56.14 para  $\text{N}_2(g)$  y 98.18 para  $\text{NH}_3(g)$ . Con estos datos y los del apéndice determine  $\Delta H_{2000}^{\circ}$  para  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$ .

**5.47** Para  $T = 2000 \text{ K}$ , algunos valores de  $-(G_{m,T}^{\circ} - H_{m,298}^{\circ})/T$  en  $\text{J/(mol K)}$  son 161.94 para  $\text{H}_2(g)$ , 223.74 para  $\text{N}_2(g)$  y 242.08 para  $\text{NH}_3(g)$ . Con estos datos y los del apéndice determine  $\Delta_f G_{2000}^{\circ}$  de  $\text{NH}_3(g)$ .

**5.48** Verifique la ecuación (5.43) para  $\Delta G_T^{\circ}$ .

**5.49** a) Si  $\Delta G_T^{\text{bar}}$  y  $\Delta G_T^{\text{atm}}$  son valores de  $\Delta G_T^{\circ}$  basados en presiones de estado normal de 1 bar y 1 atm, respectivamente, use la ecuación (5.41) para demostrar que

$$\Delta G_T^{\text{bar}} - \Delta G_T^{\text{atm}} = -T[0.1094 \text{ J/(mol K)}] \Delta n_g/\text{mol}$$

donde  $\Delta n_g/\text{mol}$  es el cambio en el número de moles de gases en la reacción. b) Calcule esta diferencia para  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  de  $\text{H}_2\text{O}(l)$ .

## Sección 5.10

**5.50** a) Con valores de aditividad de enlace estime  $\Delta H_{298}^{\circ}$  para  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(g)$ . Compare con el valor real de 51 kJ/mol. b) Repita a) con valores de aditividad de grupo. c) Repita a) usando los valores de aditividad de grupo.

**5.51** a) Con datos del apéndice y valores de aditividad de enlace estime  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3(g)$ . b) Repita a) con valores de aditividad de grupo. c) Repita a) usando los valores de aditividad de grupo.

**5.52** Consulte el método de contribución de enlace de Benson-Buss (sección 5.10) para estimar  $S_{m,298}^{\circ}$  de  $\text{COF}_2(g)$ ; asegúrese de incluir la corrección de simetría. Compare con el valor correcto del apéndice.

**5.53** La presión de vapor de agua líquida a  $25^{\circ}\text{C}$  es 23.8 torr, y su entalpía molar de vaporización a  $25^{\circ}\text{C}$  y 23.8 torr, 10.5 kcal/mol. Suponga que el vapor se comporta de manera ideal, ignore el efecto del cambio de presión sobre  $H$  y  $S$  del líquido, y calcule  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{298}^{\circ}$  y  $\Delta G_{298}^{\circ}$  para la vaporización del agua; utilice sólo los datos de este problema. Compare sus resultados con los valores encontrados a partir de los datos en el apéndice.

**5.54** Para  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , la presión de vapor es 125 torr,  $\Delta H_m$  de vaporización es 37.9 kJ/mol,  $\Delta_f H^{\circ}$  es  $-238.7 \text{ kJ/mol}$  y  $S_m^{\circ}$  es 126.8 J/(mol K). Mediante aproximaciones razonables, determine  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  y  $S_{m,298}^{\circ}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ .

**5.55** Sean  $D_{\text{CC}}$  y  $D_{\text{CH}}$  las energías de enlace C—C y C—H, y  $b_{\text{CC}}$  y  $b_{\text{CH}}$ , los valores de la aditividad de enlace de  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  para estos enlaces. a) Expresar  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  de  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(g)$  en términos de  $b_{\text{CC}}$  y  $b_{\text{CH}}$ . b) Expresar  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  de  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(g)$  en términos de  $D_{\text{CC}}$ ,  $D_{\text{CH}}$ ,  $\Delta_f H_{298}^{\circ}[\text{H}(g)]$  y  $\Delta_f H_{298}^{\circ}[\text{C}(g)]$ . c) Iguale las expresiones en a) y b) entre sí y después fije  $n = 1$  y  $n = 2$  para demostrar que  $b_{\text{CC}} = -D_{\text{CC}} + 0.5 \Delta_f H_{298}^{\circ}[\text{C}(g)]$  y  $b_{\text{CH}} = -D_{\text{CH}} + \Delta_f H_{298}^{\circ}[\text{H}(g)] + 0.25 \Delta_f H_{298}^{\circ}[\text{C}(g)]$ . Sustituya estas dos ecuaciones para  $b_{\text{CC}}$  y  $b_{\text{CH}}$  en la ecuación encontrada igualando las expresiones en a) y b), y verifique que se satisface esta ecuación.

## General

**5.56** Indique las unidades de SI de a) presión, b) entalpía, c) entropía molar, d) energía de Gibbs, e) volumen molar y f) temperatura.

**5.57** Si  $\Delta H^{\circ}$  para una reacción es independiente de  $T$ , demuestre que la  $\Delta S^{\circ}$  de la reacción es independiente de  $T$ . [Sugerencia: Emplee la ecuación (5.18).]

**5.58** a) Demuestre que para cualquier sustancia  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$ . (Sugerencia: Use una relación de Maxwell.) b) Verifique que  $\alpha$  para un gas ideal no cumple el resultado en a). En consecuencia, los gases ideales (clásicos) no obedecen la tercera ley (como se señaló en la sección 5.7).

**5.59** Sin consultar tablas, indique si cada una de las siguientes cantidades debe ser igual a cero o no. (Nota: Se usó la entropía convencional.) a)  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_5, g)$ ; b)  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cl}, g)$ ; c)  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2, g)$ ; d)  $S_{m,298}^{\circ}(\text{Cl}_2, g)$ ; e)  $S_{m,0}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_5, c)$ ; f)  $\Delta_f S_{350}^{\circ}(\text{N}_2, g)$ ; g)  $\Delta_f G_{400}^{\circ}(\text{N}_2, g)$ ; h)  $C_{p,m,0}^{\circ}(\text{NaCl}, c)$ ; i)  $C_{p,m,298}^{\circ}(\text{O}_2, g)$ .

**5.60** La *temperatura de flama adiabática* es la temperatura que se alcanzaría en una flama si no tuviera calentamiento de los alrededores durante la combustión, por lo que  $\Delta U$  de la reacción se usa por completo para elevar la temperatura de los productos de reacción y realizar trabajos de expansión. Para estimar esta temperatura, use el esquema de la figura 5.4b) con los siguientes cambios. Como la combustión es a  $P$  constante y se supone adiabática, se tiene  $\Delta H = q_P = 0$ , por lo que el paso a) tiene  $\Delta H = 0$  en lugar de  $\Delta U = 0$ . De igual modo,  $\Delta H$  sustituye a  $\Delta U$  en los pasos b) y c). Para combustión en aire, el calorímetro K se reemplaza por 3.76 moles de  $\text{N}_2(g)$  por cada mol de  $\text{O}_2(g)$ . Estime la temperatura de flama adiabática para combustión de metano,  $\text{CH}_4(g)$ , en aire en un principio a  $25^{\circ}\text{C}$ , suponiendo que  $\text{O}_2$  y  $\text{CH}_4$  están presentes en cantidades estequiométricas. Emplee los datos del apéndice. Advierta que el paso b) implica vaporización de agua. El cálculo adecuado de  $\Delta H_b$  requiere la integración del  $C_p$  de los productos. En vez de eso, suponga que puede usarse una  $C_p$  promedio de los productos sobre el intervalo de temperatura implicado y que este promedio se encuentra al combinar los siguientes valores de  $C_{p,m}^{\circ}$  a 1 000 K, dados en J/(mol K): 32.7 para  $\text{N}_2(g)$ , 41.2 para  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , 54.3 para  $\text{CO}_2(g)$ .

**5.61** Sin usar tablas, indique las sustancias de cada una de los siguientes pares que tienen el valor mayor de  $S_{m,298}^{\circ}$ : a)  $\text{C}_2\text{H}_6(g)$  o

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ;  $b) \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  o  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ;  $c) \text{H}(\text{g})$  o  $\text{H}_2(\text{g})$ ;  $d) \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$  o  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})$ .

**5.62** Sin usar tablas termodinámicas, prediga el signo de  $\Delta S_{298}^\circ$  y  $\Delta H_{298}^\circ$  para una de las siguientes reacciones.  $a) (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{g})$ ;  $b) \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$ ;  $c) \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ ;  $d)$  combustión de  $(\text{COOH})_2(\text{s})$  a  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  $e) \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ .

**5.63** La central carboeléctrica Paradise de Tennessee Valley Authority (sin duda la mayor del mundo) produce 1 000 MW de energía eléctrica y tiene una eficiencia térmica total de 39%. La eficiencia térmica total se define como la salida de trabajo dividida entre el valor absoluto de calor de combustión del combustible. [Como sólo de 85 a 90% del calor de combustión se transfiere al vapor, la eficiencia térmica total no es la misma que la eficiencia definida por la ecuación (3.1).] La entalpía de combustión habitual del carbón es  $-10\,000$

unidades térmicas británicas (Btu) por libra, donde 1 Btu es igual a 1 055 J. ¿Cuántas libras de carbón quema la central Paradise en  $a)$  un minuto,  $b)$  un día y  $c)$  un año?

**5.64** ¿Verdadero o falso?  $a)$  Cuando una reacción exotérmica en un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  ocurre en condiciones isobáricas y adiabáticas,  $\Delta H = 0$ .  $b)$  Cuando una sustancia está en su estado normal termodinámico, la sustancia debe estar a  $25^\circ\text{C}$ .  $c)$   $G$  de un elemento en su forma estable y en su estado normal a  $25^\circ\text{C}$  se toma como cero.

**5.65** ¿Qué mediciones experimentales se necesitan para determinar  $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,  $S_{\text{m},298}^\circ$  y  $\Delta_f G_{298}^\circ$  de un hidrocarburo líquido recientemente sintetizado?

**5.66** Con los datos de  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $S_{\text{m},298}^\circ$  del apéndice calcule  $\Delta_f G_{298}^\circ$  de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ . Compare con los valores tabulados en el apéndice.



# Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

La segunda ley de la termodinámica lleva a concluir que la entropía de un sistema más la entropía de los alrededores se maximiza en el equilibrio. A partir de esta condición de maximización de entropía se encuentra que la condición para equilibrio químico en un sistema cerrado es  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  [ecuación (4.98)], donde las  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción y las  $\mu_i$  son los potenciales químicos de las especies en la reacción. En la sección 6.2 se aplica esta condición de equilibrio de una reacción en una mezcla de gases ideales y se muestra que para la reacción de gas ideal  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , las presiones parciales de los gases en equilibrio deben ser tales que la cantidad  $(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d / (P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b$  (donde  $P^\circ \equiv 1$  bar) es igual a la constante de equilibrio de la reacción, donde dicha constante se calcula a partir de  $\Delta G^\circ$  de la reacción. (En el capítulo 5 vimos cómo utilizar las tablas termodinámicas para encontrar  $\Delta G^\circ$  a partir de datos de  $\Delta_f G^\circ$ .) La sección 6.3 muestra cómo cambian con la temperatura las constantes de equilibrio de gas ideal. Las secciones 6.4 y 6.5 muestran cómo calcular la composición en el equilibrio en una mezcla, de reacción de gas ideal a partir de la constante de equilibrio y de la composición inicial. La sección 6.6 analiza desplazamientos en el equilibrio de un gas ideal.

El capítulo 6 determina cómo calcular la composición en el equilibrio de una reacción de gas ideal a partir de la composición inicial, la temperatura y presión (o  $T$  y  $V$ ), y de datos de  $\Delta_f G^\circ$ .

Para aplicar la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  a una reacción de gas ideal es necesario relacionar el potencial químico  $\mu_i$  de un componente de una mezcla de gas ideal con propiedades observables. Esto se efectúa en la sección 6.1.

El capítulo 6 tiene que ver sólo con el equilibrio de gases ideales. El equilibrio de las reacciones en gases no ideales y en soluciones líquidas se trata en el capítulo 11.

En un sistema particular con reacciones químicas, el equilibrio de las reacciones puede obtenerse o no. Cuando el sistema de la reacción no está en equilibrio, se requiere el empleo de la cinética química (capítulo 16) para encontrar la composición (la cual cambia con el tiempo). En reacciones de fase gaseosa, el equilibrio se alcanza a menudo si la temperatura es alta (de modo que las velocidades de reacción son altas) o si la reacción se cataliza. Las reacciones a alta temperatura ocurren en cohetes, y a menudo se supone que se logra equilibrio químico en cálculos de propulsión. (Recuerde las tablas NIST-JANAF de datos termodinámicos mencionadas en la sección 5.9. JANAF son las siglas de Joint Army-Navy-Air Force; estas tablas surgieron para proporcionar datos termodinámicos sobre cálculos de propulsión.) Las reacciones de fase gaseosa industriales que transcurren a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador de fase sólida incluyen la síntesis de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  para obtener  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ . Los equilibrios que implican especies como  $\text{H}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{e}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{He}^+$  y  $\text{He}^{2+}$  determinan la composición en la superficie del Sol (fotosfera), la cual está a 5 800 K y aproximadamente a 1 atm.

Aunque no se alcance el equilibrio, es importante conocer la constante de equilibrio porque permite encontrar el rendimiento máximo posible de un producto deseado en condiciones dadas.

En soluciones acuosas, las reacciones que implican iones son por lo general rápidas y suele suponerse que se obtiene el equilibrio; recuerde los cálculos de equilibrio de ácido base

## SUMARIO

- 6.1 Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales
- 6.2 Equilibrio químico de gases ideales
- 6.3 Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura
- 6.4 Cálculos de equilibrio de gas ideal
- 6.5 Equilibrios simultáneos
- 6.6 Desplazamientos en los equilibrios químicos en gases ideales
- 6.7 Resumen

y de iones complejos de la química general y la analítica. En estudios de química ambiental es importante el análisis de equilibrio de la composición de sistemas de agua, como lagos, y al tratar con la contaminación del aire. La figura 6.5 muestra cantidades importantes de NO en aire calentado en equilibrio. La formación de NO en los motores de automóviles y en la combustión de carbón y petróleo en centrales eléctricas contamina la atmósfera. (La figura 6.5 no es aplicable de manera cuantitativa a los motores de automóviles porque al quemarse el combustible elimina el oxígeno del aire y porque no hay suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio, por lo que la formación de NO debe analizarse cinéticamente. La constante de equilibrio determina la cantidad máxima de NO que se forma.)

## 6.1 POTENCIALES QUÍMICOS EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

Antes de tratar con el  $\mu_i$  de un componente de una mezcla de gases ideales, se encontrará una expresión para  $\mu$  de un gas ideal puro.

### Potencial químico de un gas ideal puro

El potencial químico es una propiedad intensiva, por lo que  $\mu$  para un gas puro depende sólo de  $T$  y  $P$ . Como el equilibrio químico suele estudiarse en sistemas mantenidos a temperatura constante mientras varían las cantidades y presiones parciales de los gases reactivos, hay mayor interés en la variación de  $\mu$  con la presión. La ecuación de Gibbs para  $dG$  correspondiente a una cantidad fija de sustancia es  $dG = -S dT + V dP$  [ecuación (4.36)], y al dividir entre el número de moles del gas ideal puro da  $dG_m = d\mu = -S_m dT + V_m dP$ , pues el potencial químico  $\mu$  de una sustancia pura es igual a  $G_m$  [ecuación (4.86)]. Con  $T$  constante, esta ecuación se convierte en

$$d\mu = V_m dP = (RT/P) dP \quad \text{gas ideal puro, const. } T$$

Si el gas experimenta un cambio de estado isotérmico de la presión  $P_1$  a  $P_2$ , la integración de esta ecuación da

$$\int_1^2 d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = RT \ln (P_2/P_1) \quad \text{gas ideal puro} \quad (6.1)$$

Sea  $P_1$  la presión estándar  $P^\circ \equiv 1$  bar. Entonces  $\mu(T, P_1)$  es igual a  $\mu^\circ(T)$ , el potencial químico de estado estándar a temperatura  $T$ , y (6.1) se vuelve  $\mu(T, P_2) = \mu^\circ(T) + RT \ln (P_2/P^\circ)$ . El subíndice 2 no es necesario, por lo que el potencial químico  $\mu(T, P)$  de un gas ideal puro a  $T$  y  $P$  es

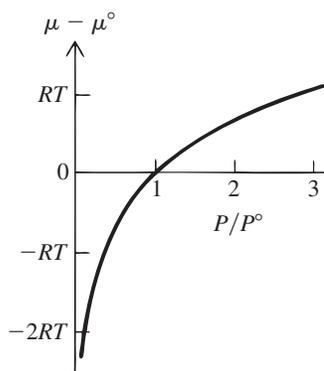
$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (P/P^\circ) \quad \text{gas ideal puro } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (6.2)$$

La figura 6.1 grafica  $\mu - \mu^\circ$  contra  $P$  a  $T$  constante para un gas ideal puro. En este caso,  $\mu = G_m = H_m - TS_m$  y  $H_m$  es independiente de la presión [ecuación (2.70)], por lo que la dependencia de  $\mu$  respecto de la presión en la figura 6.1 se debe al cambio de  $S_m$  con  $P$ . Cuando la presión tiende a cero y el límite de volumen es infinito, la entropía de un gas ideal se vuelve infinita y  $\mu$  tiende a  $-\infty$ .

### Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales

Para encontrar los potenciales químicos en una mezcla de gases ideales se da una definición más completa de una mezcla de gases ideales que la que se proporcionó antes. Una **mezcla de gases ideales** es una mezcla de gases con las siguientes propiedades: 1) La ecuación de estado  $PV = n_{\text{tot}}RT$  [ecuación (1.22)] se obedece en todas las temperaturas, presiones y composiciones, donde  $n_{\text{tot}}$  es el número total de moles de gas. 2) Si la mezcla está separada del gas puro  $i$  (donde  $i$  es cualquiera de los componentes de la mezcla) mediante una membrana rígida permeable térmicamente y conductora sólo para el gas  $i$  (figura 6.2), entonces la presión parcial  $P_i \equiv x_i P$  [ecuación (1.23)] en equilibrio del gas  $i$  en la mezcla es igual a la presión del sistema del gas puro  $i$ .

Esta definición tiene sentido desde un punto de vista molecular. Como no hay interacciones intermoleculares en los gases ideales puros ni en la mezcla de gases ideales, se espera que la mezcla obedezca la misma ecuación de estado que obedece todo gas puro, y se cumple la



**Figura 6.1**

Variación del potencial químico  $\mu$  de un gas ideal puro con la presión a temperatura constante.  $\mu^\circ$  es el potencial químico de estado normal correspondiente a  $P = P^\circ = 1$  bar.

condición 1). Si a la misma  $T$  se separan dos muestras del gas ideal puro  $i$  por una membrana permeable a  $i$ , el equilibrio (iguales velocidades de flujo de  $i$  a través de la membrana desde cada lado) se alcanzaría con iguales presiones de  $i$  en cada lado. Como no hay interacciones intermoleculares, la presencia de otros gases en un lado de la membrana no tiene efecto en la tasa neta de paso de  $i$  a través de la membrana, y se cumple la condición 2).

El **estado estándar** del componente  $i$  de una mezcla de gases ideales a temperatura  $T$  se define como un gas ideal  $i$  a  $T$  y presión  $P^\circ \equiv 1$  bar.

En la figura 6.2, sea  $\mu_i$  el potencial químico del gas  $i$  en la mezcla, y sea  $\mu_i^*$  el potencial químico del gas puro en equilibrio con la mezcla a través de la membrana. *Un asterisco denota una propiedad termodinámica de una sustancia pura.* La condición para el equilibrio de fases entre la mezcla y el gas puro  $i$  es  $\mu_i = \mu_i^*$  (sección 4.7). La mezcla está a temperatura  $T$  y presión  $P$ , y tiene fracciones molares  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ . El gas puro  $i$  está a temperatura  $T$  y presión  $P_i^*$ . Pero de la condición 2) de la definición de una mezcla de gases ideales,  $P_i^*$  en equilibrio es igual a la presión parcial  $P_i \equiv x_i P$  de  $i$  en la mezcla. Por tanto, la condición de equilibrio de fase  $\mu_i = \mu_i^*$  se vuelve

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots) = \mu_i^*(T, x_i P) = \mu_i^*(T, P_i) \quad \text{mezcla de gases ideales} \quad (6.3)$$

La ecuación (6.3) afirma que el potencial químico  $\mu_i$  de la componente  $i$  de una mezcla de gases ideales a  $T$  y  $P$  es igual al potencial químico  $\mu_i^*$  del gas puro  $i$  a  $T$  y  $P_i$  (su presión parcial en la mezcla). Este resultado tiene sentido; como no hay interacciones intermoleculares, la presencia de otros gases en la mezcla no tiene efecto sobre  $\mu_i$ .

De la ecuación (6.2), el potencial químico del gas puro  $i$  a presión  $P_i$  es  $\mu_i^*(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)$ , y la ecuación (6.3) se vuelve

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ) \quad \text{mezcla de gases ideales, } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (6.4)^*$$

La ecuación (6.4) es la ecuación termodinámica fundamental para una mezcla de gases ideales. En (6.4),  $\mu_i$  es el potencial químico de la componente  $i$  en una mezcla de gases ideales,  $P_i$  es la presión parcial del gas  $i$  en la mezcla y  $\mu_i^\circ(T) [= G_{m,i}^\circ(T)]$  es el potencial químico del gas ideal puro  $i$  a la presión normal de 1 bar y a la misma temperatura  $T$  que la mezcla. Como el estado normal de una componente de una mezcla de gas ideal se definió como un gas ideal puro  $i$  a 1 bar y  $T$ ,  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de estado normal de  $i$  en la mezcla.  $\mu_i^\circ$  depende sólo de  $T$  porque la presión está fija en 1 bar para el estado estándar.

La ecuación (6.4) muestra que la gráfica en la figura 6.1 se aplica a un componente de una mezcla de gases ideales si  $\mu$  y  $\mu^\circ$  se sustituyen por  $\mu_i$  y  $\mu_i^\circ$ , y  $P$  se sustituye por  $P_i$ .

La ecuación (6.4) sirve para derivar las propiedades termodinámicas de una mezcla de gases ideales. El resultado (problema 9.20) es que *cada una de las  $U, H, S, G$  y  $C_p$  para una mezcla de gases ideales es la suma de las correspondientes funciones termodinámicas para los gases puros calculados como gas puro, ocupando un volumen igual al volumen de la mezcla a una presión igual a su presión parcial en la mezcla y a una temperatura igual a su temperatura en la mezcla.* Estos resultados tienen sentido a partir de la imagen molecular en la cual cada gas no interactúa con los demás gases en la mezcla.

## 6.2 EQUILIBRIO QUÍMICO DE GASES IDEALES

La condición de equilibrio para la reacción  $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$  (donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $A_i$ ) es  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  [ecuación (4.98)]. A continuación se considerará el caso donde todos los reactivos y productos son gases ideales.

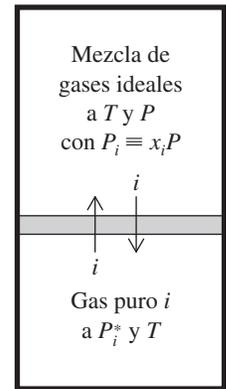
Para la reacción de gas ideal



la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  es

$$\begin{aligned} a\mu_A + b\mu_B &= c\mu_C + d\mu_D \\ c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B &= 0 \end{aligned}$$

Cada potencial químico en una mezcla de gases ideales está dado por la ecuación (6.4) como  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ)$ , y la sustitución en la condición de equilibrio produce



En equilibrio,  $P_i^* = P_i$ .

**Figura 6.2**

Mezcla de gases ideales separada de un gas puro  $i$  mediante una membrana sólo permeable a  $i$ .

## Capítulo 6

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

$$\begin{aligned}
 c\mu_C^\circ + cRT \ln(P_C/P^\circ) + d\mu_D^\circ + dRT \ln(P_D/P^\circ) \\
 - a\mu_A^\circ - aRT \ln(P_A/P^\circ) - b\mu_B^\circ - bRT \ln(P_B/P^\circ) = 0 \\
 c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = \\
 -RT[c \ln(P_C/P^\circ) + d \ln(P_D/P^\circ) - a \ln(P_A/P^\circ) - b \ln(P_B/P^\circ)] \quad (6.5)
 \end{aligned}$$

Como  $\mu = G_m$  para una sustancia pura, la cantidad en el lado izquierdo de (6.5) es la variación de energía de Gibbs estándar  $\Delta G_T^\circ$  de la reacción [ecuación (5.38)]

$$\Delta G_T^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

La condición de equilibrio (6.5) se vuelve

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ = -RT[\ln(P_C/P^\circ)^c + \ln(P_D/P^\circ)^d - \ln(P_A/P^\circ)^a - \ln(P_B/P^\circ)^b] \\
 \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(P_{C,\text{eq}}/P^\circ)^c (P_{D,\text{eq}}/P^\circ)^d}{(P_{A,\text{eq}}/P^\circ)^a (P_{B,\text{eq}}/P^\circ)^b} \quad (6.6)
 \end{aligned}$$

donde se usaron las identidades  $a \ln x = \ln x^a$ ,  $\ln x + \ln y = \ln xy$  y  $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$ , y donde los subíndices eq subrayan que son presiones parciales en equilibrio. Al definir la constante de equilibrio estándar  $K_p^\circ$  para la reacción de gas ideal  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  como

$$K_p^\circ \equiv \frac{(P_{C,\text{eq}}/P^\circ)^c (P_{D,\text{eq}}/P^\circ)^d}{(P_{A,\text{eq}}/P^\circ)^a (P_{B,\text{eq}}/P^\circ)^b}, \quad P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (6.7)$$

se tiene para la ecuación (6.6)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

Ahora se repite la derivación para la reacción de gas ideal general  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ . La sustitución de la expresión  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ)$  para un componente de la mezcla de gases ideales en la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  resulta en

$$\begin{aligned}
 \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\circ + RT \ln(P_{i,\text{eq}}/P^\circ)] = 0 \\
 \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(P_{i,\text{eq}}/P^\circ) = 0 \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

donde se usaron las identidades sumatorias  $\sum_i (a_i + b_i) = \sum_i a_i + \sum_i b_i$  y  $\sum_i ca_i = c \sum_i a_i$  [ecuación (1.50)]. Se tiene  $\mu_i^\circ(T) = G_{m,T,i}^\circ$ . Por tanto,

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (6.9)$$

y (6.8) se convierte en

$$\Delta G_T^\circ = -RT \sum_i \nu_i \ln(P_{i,\text{eq}}/P^\circ) = -RT \sum_i \ln(P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \quad (6.10)$$

donde se usó  $k \ln x = \ln x^k$ . La suma de logaritmos es igual al logaritmo del producto:

$$\sum_{i=1}^n \ln a_i = \ln a_1 + \ln a_2 + \cdots + \ln a_n = \ln(a_1 a_2 \cdots a_n) = \ln \prod_{i=1}^n a_i$$

donde la pi mayúscula denota un producto:

$$\prod_{i=1}^n a_i \equiv a_1 a_2 \cdots a_n \quad (6.11)^*$$

Como con las sumatorias, los límites a menudo se omiten cuando son claros en el contexto. El uso de  $\sum_i \ln a_i = \ln \prod_i a_i$  en (6.10) da

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left[ \prod_i (P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \right] \quad (6.12)$$

Se define  $K_p^\circ$  como el producto que ocurre en (6.12):

$$K_p^\circ \equiv \prod_i (P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \quad \text{equilibrio químico de gases ideales} \quad (6.13)^*$$

La ecuación (6.12) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ \quad \text{equilibrio químico de gases ideales} \quad (6.14)^*$$

Recuerde que si  $y = \ln_e x$ , entonces  $x = e^y$  [ecuación (1.67)]. Así, (6.14) se escribe como

$$K_p^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (6.15)$$

La ecuación (6.9) muestra que  $\Delta G^\circ$  sólo depende de  $T$ . Se concluye por tanto de (6.15) que  $K_p^\circ$  para una reacción dada de gas ideal es una función sólo de  $T$  y es independiente de la presión, el volumen y las cantidades de las especies de la reacción presentes en la mezcla:  $K_p^\circ = K_p^\circ(T)$ . A una temperatura dada,  $K_p^\circ$  es una constante en una reacción dada.  $K_p^\circ$  es el **constante de equilibrio estándar** (o la **constante de equilibrio de presión estándar**) para la reacción de gas ideal.

En resumen, para la reacción de gas ideal  $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$ , se empezó con la condición general para el equilibrio químico  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  (donde las  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos); se reemplazó cada  $\mu_i$  en la expresión de la mezcla de gases ideales  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$  para el potencial químico  $\mu_i$  de la componente  $i$  y se encontró que  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ . Esta ecuación relaciona el cambio de energía estándar de Gibbs  $\Delta G^\circ$  [definido por (6.9)] con la constante de equilibrio  $K_p^\circ$  [definida por (6.13)] para una reacción de gas ideal.

Como los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$  son negativos para reactivos y positivos para productos,  $K_p^\circ$  tiene los productos en el numerador y los reactivos en el denominador. Así, para una reacción de gas ideal



se tiene  $\nu_{\text{N}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{H}_2} = -3$  y  $\nu_{\text{NH}_3} = 2$ , por lo que

$$K_p^\circ = [P(\text{NH}_3)_{\text{eq}}/P^\circ]^2 [P(\text{N}_2)_{\text{eq}}/P^\circ]^{-1} [P(\text{H}_2)_{\text{eq}}/P^\circ]^{-3} \quad (6.17)$$

$$K_p^\circ = \frac{[P(\text{NH}_3)_{\text{eq}}/P^\circ]^2}{[P(\text{N}_2)_{\text{eq}}/P^\circ][P(\text{H}_2)_{\text{eq}}/P^\circ]^3} \quad (6.18)$$

donde las presiones son las presiones parciales de equilibrio de los gases en la mezcla de la reacción. A cualquier temperatura dada, las presiones parciales de equilibrio deben ser tales que satisfagan (6.18). Si las presiones parciales no satisfacen (6.18), el sistema no está en equilibrio químico y su composición cambiará hasta que se satisfaga (6.18).

Para la reacción de gas ideal  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , la constante de equilibrio estándar (a presión estándar) está dada por (6.7).

Como  $P_i/P^\circ$  en (6.13) es adimensional, la constante de equilibrio normal  $K_p^\circ$  es adimensional. En (6.14) se toma el log de  $K_p^\circ$ ; sólo se puede tomar el log de un número adimensional. Algunas veces conviene trabajar con una constante de equilibrio que omita  $P^\circ$  en (6.13). Se define la *constante de equilibrio* (o *constante de equilibrio de presión*)  $K_p$  como

$$K_p \equiv \prod_i (P_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (6.19)$$

$K_p$  tiene dimensiones de presión elevadas al cambio en el número de moles para la reacción, tal como está escrito. Por ejemplo, en (6.16),  $K_p$  tiene dimensiones de presión<sup>-2</sup>.

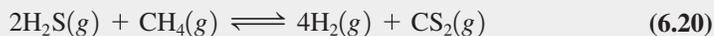
La existencia de una constante de equilibrio estándar  $K_p^\circ$  que sólo depende de  $T$  es una deducción rigurosa a partir de las leyes de la termodinámica. La única suposición es que se tiene una mezcla de gases ideales. Los resultados son una buena aproximación para las mezclas de gases reales a bajas densidades.

### EJEMPLO 6.1 Cálculo de $K_p^\circ$ y $\Delta G^\circ$ a partir de la composición de equilibrio

Se colocó una mezcla de 11.02 mmol (milimoles) de  $\text{H}_2\text{S}$  y 5.48 mmol de  $\text{CH}_4$  en un recipiente vacío junto con un catalizador de Pt, y se estableció el equilibrio

## Capítulo 6

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales



a 700°C y 762 torr. La mezcla de la reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, donde las velocidades de las reacciones directa e inversa son insignificantes. En el análisis de la mezcla de equilibrio se encontraron 0.711 mmol de  $\text{CS}_2$ . Calcule  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para la reacción a 700°C.

Como se formaron 0.711 mmol de  $\text{CS}_2$ , se formaron  $4(0.711 \text{ mmol}) = 2.84 \text{ mmol}$  de  $\text{H}_2$ . Para el  $\text{CH}_4$ , reaccionaron 0.711 mmol, y estuvieron presentes en equilibrio  $5.48 \text{ mmol} - 0.711 \text{ mmol} = 4.77 \text{ mmol}$ . Para el  $\text{H}_2\text{S}$ , reaccionaron  $2(0.711 \text{ mmol})$  y estuvieron presentes en equilibrio  $11.02 \text{ mmol} - 1.42 \text{ mmol} = 9.60 \text{ mmol}$ . Para encontrar  $K_p^\circ$ , se necesitan las presiones parciales  $P_i$ . Se tiene que  $P_i \equiv x_i P$ , donde  $P = 762 \text{ torr}$  y las  $x_i$  son las fracciones molares. Se omite el subíndice eq para abreviar y se tiene en equilibrio

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = 9.60 \text{ mmol}, n_{\text{CH}_4} = 4.77 \text{ mmol}, n_{\text{H}_2} = 2.84 \text{ mmol}, n_{\text{CS}_2} = 0.711 \text{ mmol}$$

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = 9.60/17.92 = 0.536, x_{\text{CH}_4} = 0.266, x_{\text{H}_2} = 0.158, x_{\text{CS}_2} = 0.0397$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.536(762 \text{ torr}) = 408 \text{ torr}, P_{\text{CH}_4} = 203 \text{ torr},$$

$$P_{\text{H}_2} = 120 \text{ torr}, P_{\text{CS}_2} = 30.3 \text{ torr}$$

La presión estándar  $P^\circ$  en  $K_p^\circ$  es 1 bar  $\approx 750 \text{ torr}$  [ecuación (1.12)], y (6.13) da

$$\begin{aligned} K_p^\circ &= \frac{(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^4 (P_{\text{CS}_2}/P^\circ)}{(P_{\text{H}_2\text{S}}/P^\circ)^2 (P_{\text{CH}_4}/P^\circ)} = \frac{(120 \text{ torr}/750 \text{ torr})^4 (30.3 \text{ torr}/750 \text{ torr})}{(408 \text{ torr}/750 \text{ torr})^2 (203 \text{ torr}/750 \text{ torr})} \\ &= 0.000331 \end{aligned}$$

El uso de  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  [ecuación (6.14)] a 700°C = 973 K da

$$\Delta G_{973}^\circ = -[8.314 \text{ J}/(\text{mol K})](973 \text{ K}) \ln 0.000331 = 64.8 \text{ kJ/mol}$$

Al trabajar este problema se supuso una mezcla de gases ideales, que es una buena suposición con la  $T$  y la  $P$  del experimento.

### Ejercicio

Si se coloca 0.1500 mol de  $\text{O}_2(g)$  en un recipiente vacío y se alcanza el equilibrio a 3 700 K y 895 torr, se encuentra que hay 0.1027 mol de  $\text{O}(g)$ . Determine  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para  $\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}(g)$  a 3 700 K. Suponga gases ideales. (Respuestas: 0.634, 14.0 kJ/mol.)

### Ejercicio

Si se colocan 0.1500 mol de  $\text{O}_2(g)$  en un recipiente vacío de 32.80 L y se establece el equilibrio en 4 000 K, se encuentra que la presión es 2.175 atm. Determine  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para  $\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}(g)$  a 4 000 K. Suponga gases ideales. (Respuestas: 2.22, -26.6 kJ/mol.)

## Constantes de equilibrios de concentración y fracciones molares

Las constantes de equilibrio de fase gaseosa algunas veces se expresan con concentraciones en vez de presiones parciales. Para  $n_i$  moles de un gas ideal  $i$  en una mezcla de volumen  $V$ , la presión parcial es  $P_i = n_i RT/V$  [ecuación (1.24)]. Al definir la **concentración (molar)**  $c_i$  de la especie  $i$  en la mezcla como

$$c_i \equiv n_i/V \quad (6.21)^*$$

se tiene

$$P_i = n_i RT/V = c_i RT \quad \text{mezcla de gases ideales} \quad (6.22)$$

El uso de (6.22) en (6.7) da para la reacción de gas ideal  $aA + bB \rightleftharpoons fF + dD$

$$K_p^\circ = \frac{(c_{F,\text{eq}} RT/P^\circ)^f (c_{D,\text{eq}} RT/P^\circ)^d}{(c_{A,\text{eq}} RT/P^\circ)^a (c_{B,\text{eq}} RT/P^\circ)^b} = \frac{(c_{F,\text{eq}}/c^\circ)^f (c_{D,\text{eq}}/c^\circ)^d}{(c_{A,\text{eq}}/c^\circ)^a (c_{B,\text{eq}}/c^\circ)^b} \left( \frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{f+d-a-b} \quad (6.23)$$

donde se introdujo  $c^\circ$ , definida como  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/litro} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , para que todas las fracciones del lado derecho de (6.23) fueran adimensionales. Advertia que  $c^\circ RT$  tiene las mismas dimensiones que  $P^\circ$ . La cantidad  $f + d - a - b$  es el cambio en el número de moles para la reacción tal como está escrita, la cual se simboliza por medio de  $\Delta n/\text{mol} \equiv f + d - a - b$ . Como  $f + d - a - b$  es adimensional y  $\Delta n$  tiene unidades de moles,  $\Delta n$  se dividió entre la unidad “mol” en la definición. Para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\Delta n/\text{mol} = 2 - 1 - 3 = -2$ . Al definir la *constante de equilibrio de concentración estándar*  $K_c^\circ$  como

$$K_c^\circ \equiv \prod_i (c_{i,\text{eq}}/c^\circ)^{\nu_i} \quad \text{donde } c^\circ \equiv 1 \text{ mol/L} \equiv 1 \text{ mol/dm}^3 \quad (6.24)$$

se tiene para (6.23)

$$K_p^\circ = K_c^\circ (RTc^\circ/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \quad (6.25)$$

Al conocer  $K_p^\circ$  es posible determinar  $K_c^\circ$  a partir de (6.25).  $K_c^\circ$  es, al igual que  $K_p^\circ$ , adimensional. Como  $K_p^\circ$  sólo depende de  $T$ , y como  $c^\circ$  y  $P^\circ$  son constantes, la ecuación (6.25) muestra que  $K_c^\circ$  es una función sólo de  $T$ .

Puede definirse también una *constante de equilibrio de fracción molar*  $K_x$ :

$$K_x \equiv \prod_i (x_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (6.26)$$

La relación entre  $K_x$  y  $K_p^\circ$  es (problema 6.7)

$$K_p^\circ = K_x (P/P^\circ)^{\Delta n/\text{mol}} \quad (6.27)$$

Excepto para reacciones con  $\Delta n = 0$ , la constante de equilibrio  $K_x$  depende de  $P$  así como de  $T$ , y por eso no es tan útil como  $K_p^\circ$ .

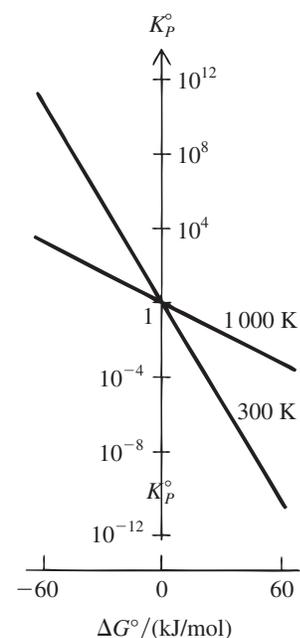
La introducción de  $K_c^\circ$  y  $K_x$  es simplemente una conveniencia, y cualquier problema de equilibrio de gas ideal se resuelve sólo con  $K_p^\circ$ . Como el estado normal, por definición, tiene 1 bar de presión,  $\Delta G^\circ$  se relaciona directamente con  $K_p^\circ$  mediante  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  [ecuación (6.14)], pero sólo se relaciona de manera indirecta con  $K_c^\circ$  y  $K_x$  por medio de (6.25) y (6.27).

### Análisis cualitativo del equilibrio químico

El siguiente análisis se aplica de manera general a todos los tipos de equilibrios de reacción, no sólo a las reacciones de gas ideal.

La constante de equilibrio estándar  $K_p^\circ$  son productos y cocientes de números positivos, y en consecuencia debe ser positiva:  $0 < K_p^\circ < \infty$ . Si  $K_p^\circ$  es muy grande ( $K_p^\circ \gg 1$ ), su numerador debe ser mucho mayor que su denominador, y esto significa que las presiones de equilibrio de los productos suelen ser mayores que las de los reactivos. Al contrario, si  $K_p^\circ$  es muy pequeña ( $K_p^\circ \ll 1$ ), su denominador es grande comparado con su numerador y las presiones de equilibrio de reactivos suelen ser más grandes que las presiones de equilibrio de productos. Un valor moderado de  $K_p^\circ$  usualmente significa presiones de equilibrio sustanciales tanto de productos como de reactivos. (Se eligió el término “usualmente” porque no son las presiones que aparecen en la constante de equilibrio, sino las presiones elevadas a los coeficientes estequiométricos.) Un valor grande de la constante de equilibrio favorece a los productos; un valor pequeño, a los reactivos.

Se tiene  $K_p^\circ = 1/e^{\Delta G^\circ/RT}$  [ecuación (6.15)]. Si  $\Delta G^\circ \gg 0$ , entonces  $e^{\Delta G^\circ/RT}$  es muy grande y  $K_p^\circ$  es muy pequeña. Si  $\Delta G^\circ \ll 0$ , entonces  $K_p^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$  es muy grande. Si  $\Delta G^\circ \approx 0$ , entonces  $K_p^\circ \approx 1$ . Un valor positivo grande de  $\Delta G^\circ$  favorece a los reactivos; un valor negativo grande de  $\Delta G^\circ$  favorece a los productos. De manera más precisa, es  $\Delta G^\circ/RT$ , y no  $\Delta G^\circ$ , lo que determina  $K_p^\circ$ . Si  $\Delta G^\circ = 12RT$ , entonces  $K_p^\circ = e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$ . Si  $\Delta G^\circ = -12RT$ , entonces  $K_p^\circ = e^{12} = 2 \times 10^5$ . Si  $\Delta G^\circ = 50RT$ , entonces  $K_p^\circ = 2 \times 10^{-22}$ . Debido a la relación exponencial entre  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$ , a menos que  $\Delta G^\circ$  esté en el intervalo aproximado  $-12RT < \Delta G^\circ < 12RT$ , la constante de equilibrio será muy grande o muy pequeña. A 300 K,  $RT = 2.5 \text{ kJ/mol}$  y  $12RT = 30 \text{ kJ/mol}$ , por lo que, a menos que  $|\Delta G^\circ_{300}| < 30 \text{ kJ/mol}$ , las cantidades de equilibrio de productos o de reactivos serán muy pequeñas. Los datos del apéndice muestran que los valores de  $\Delta_f G^\circ_{298}$  son por lo común un par de cientos de kJ/mol, de modo que, en la mayoría de las reacciones,  $\Delta G^\circ$  no estará en el intervalo  $-12RT$  a  $+12RT$ , y  $K_p^\circ$  será muy grande o muy pequeña. La figura 6.3 grafica  $K_p^\circ$  contra  $\Delta G^\circ$  a dos temperaturas mediante una escala logarítmica para



**Figura 6.3**

Variación de  $K_p^\circ$  con  $\Delta G^\circ$  para dos temperaturas. La escala vertical es logarítmica.

$K_p^\circ$ . Un cambio pequeño en  $\Delta G^\circ$  produce un gran cambio en  $K_p^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ . Por ejemplo, a 300 K, una reducción de sólo 10 kJ/mol en  $\Delta G^\circ$  incrementa  $K_p^\circ$  por un factor de 55.

Como  $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ , se tiene para un proceso isotérmico

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad T \text{ const.} \quad (6.28)$$

por lo que  $\Delta G^\circ$  está determinada por  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $T$ . Si  $T$  es baja, el factor  $T$  en (6.28) es pequeño y el primer término del lado derecho de (6.28) es dominante. El hecho de que  $\Delta S^\circ$  tienda a cero cuando  $T$  tiende a cero (la tercera ley) incrementa el dominio de  $\Delta H^\circ$  sobre  $T \Delta S^\circ$  a bajas temperaturas. Así, en el límite cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta G^\circ$  se aproxima a  $\Delta H^\circ$ . En bajas temperaturas se tiene la siguiente relación aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ \quad T \text{ baja} \quad (6.29)$$

En una reacción exotérmica,  $\Delta H^\circ$  es negativa, y en consecuencia, de (6.29),  $\Delta G^\circ$  es negativa a bajas temperaturas. Así, con  $T$  baja, los productos de una reacción exotérmica se favorecen respecto de los reactivos. (Recuerde de la sección 4.3 que una  $\Delta H$  negativa aumenta la entropía de los alrededores.) En la mayoría de las reacciones, los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $T \Delta S^\circ$  son tales que a temperatura ambiente (e inferiores) domina el primer término del lado derecho de (6.28). Así, en la mayoría de las reacciones exotérmicas, los productos se favorecen a temperatura ambiente. Sin embargo,  $\Delta H^\circ$  sola no determina la constante de equilibrio, y hay muchas reacciones endotérmicas con  $\Delta G^\circ$  negativa y productos favorecidos a temperatura ambiente debido al término  $-T \Delta S^\circ$ .

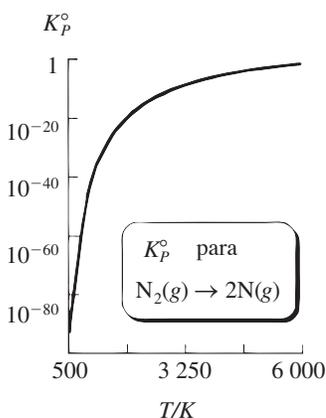
Para temperaturas muy altas, el factor  $T$  hace que el segundo término del lado derecho de (6.28) sea el dominante, y se tiene la siguiente relación aproximada:

$$\Delta G^\circ \approx -T \Delta S^\circ \quad T \text{ alta} \quad (6.30)$$

A temperaturas altas, una reacción con una  $\Delta S^\circ$  positiva tiene una  $\Delta G^\circ$  negativa, y se favorecen los productos.

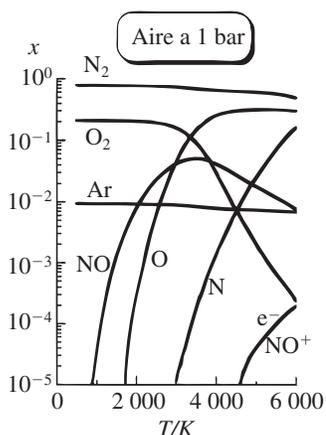
Considere la ruptura de un enlace químico, por ejemplo,  $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ . Como se rompe un enlace, la reacción es muy endotérmica ( $\Delta H^\circ \gg 0$ ). Por tanto, a temperaturas razonablemente bajas,  $\Delta G^\circ$  es muy positiva, y  $N_2$  no está disociado de manera significativa a bajas temperaturas (inclusive temperatura ambiente). Para  $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ , aumenta el número de moles de gas, por lo que se espera que esta reacción tenga una  $\Delta S^\circ$  positiva (sección 5.10). (Los datos del apéndice dan  $\Delta S_{298}^\circ = 115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para esta reacción.) Así, en altas temperaturas, se espera de (6.30) que  $\Delta G^\circ$  para  $N_2 \rightleftharpoons 2N$  sea negativa, lo que favorece la disociación a átomos.

La figura 6.4 grafica  $K_p^\circ$  contra  $T$  para  $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ . A 1 bar, ocurre una disociación significativa sólo arriba de 3 500 K. El cálculo de la composición de gas nitrógeno arriba de 6 000 K también debe tomar en cuenta la ionización de  $N_2$  y  $N$  a  $N_2^+ + e^-$  y  $N^+ + e^-$ , respectivamente. El cálculo de la composición de aire a  $T$  alta debe tomar en cuenta la disociación de  $O_2$  y  $N_2$ , la formación de NO y la ionización de las moléculas y átomos presentes. La figura 6.5 grafica la composición de aire seco a 1 bar contra  $T$ . Los datos termodinámicos para iones gaseosos y para  $e^-(g)$  se encuentran en las tablas NIST-JANAF (sección 5.9).



**Figura 6.4**

$K_p^\circ$  contra  $T$  para  $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ . La escala vertical es logarítmica.



**Figura 6.5**

Composición en el equilibrio de fracciones molares de aire seco contra  $T$  a 1 bar de presión. Se omiten  $CO_2$  y otros componentes menores. La escala vertical es logarítmica. La fracción molar de Ar ( $x_{Ar} = n_{Ar}/n_{tot}$ ) disminuye con  $T$  arriba de 3 000 K porque la disociación de  $O_2$  aumenta el número total de moles presentes. Arriba de 6 000 K, la formación de  $O^+$  y  $N^+$  se vuelve importante. A 15 000 K, sólo están presentes las especies cargadas en cantidades significativas.

## 6.3 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

La constante de equilibrio de gas ideal  $K_p^\circ$  es una función sólo de la temperatura. Se va a obtener su dependencia de la temperatura. La ecuación (6.14) da  $\ln K_p^\circ = -\Delta G^\circ/RT$ . La diferenciación respecto de  $T$  produce

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} \quad (6.31)$$

El uso de  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ$  [ecuación (6.9)] produce

$$\frac{d}{dT} \Delta G^\circ = \frac{d}{dT} \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ = \sum_i \nu_i \frac{dG_{m,i}^\circ}{dT} \quad (6.32)$$

De  $dG_m = -S_m dT + V_m dP$ , se tiene  $(\partial G_m / \partial T)_P = -S_m$  para una sustancia pura. En consecuencia,

$$dG_{m,i}^\circ / dT = -S_{m,i}^\circ \quad (6.33)$$

El superíndice grado indica que la presión de gas ideal puro  $i$  está fija en el valor estándar de 1 bar. Por tanto,  $G_{m,i}^\circ$  depende sólo de  $T$ , y la derivada parcial se vuelve una derivada ordinaria. Con (6.33) en (6.32) se tiene

$$\frac{d \Delta G^\circ}{dT} = - \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = -\Delta S^\circ \quad (6.34)$$

donde  $\Delta S^\circ$  es el cambio de entropía estándar de la reacción, ecuación (5.36). Así, (6.31) se vuelve

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ + T \Delta S^\circ}{RT^2} \quad (6.35)$$

Como  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ , al final se obtiene

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (6.36)^*$$

Ésta es la **ecuación de van't Hoff**. [Como  $\ln K_p^\circ = -\Delta G^\circ / RT$ , la ecuación (6.36) se deduce de la ecuación de Gibbs-Helmholtz (problema 4.13)  $(\partial(G/T) / \partial T)_P = -H/T^2$ . En (6.36),  $\Delta H^\circ = \Delta H_T^\circ$  es el cambio de entalpía estándar de la reacción de gas ideal a temperatura  $T$  [ecuación (5.3)]. Cuanto mayor sea el valor de  $|\Delta H^\circ|$ , tanto más rápido cambia la constante de equilibrio  $K_p^\circ$  con la temperatura.

El superíndice grado en (6.36) es en realidad innecesario, pues la  $H$  de un gas ideal es independiente de la presión y de la presencia de otros gases ideales. Por tanto,  $\Delta H$  por mol de reacción en la mezcla de gases ideales es la misma que  $\Delta H^\circ$ . Sin embargo,  $S$  de un gas ideal depende en gran medida de la presión, por lo que  $\Delta S$  y  $\Delta G$  por mol de reacción en la mezcla difieren de forma muy sustancial de  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$ .

La multiplicación de (6.36) por  $dT$  y la integración de  $T_1$  a  $T_2$  produce

$$\begin{aligned} d \ln K_p^\circ &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \\ \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT \end{aligned} \quad (6.37)$$

Para evaluar la integral en (6.37) se necesita  $\Delta H^\circ$  como función de  $T$ .  $\Delta H^\circ(T)$  se encuentra mediante la integración de  $\Delta C_p^\circ$  (sección 5.5). La evaluación de la integral en la ecuación (5.19) lleva a una ecuación con una forma típica (véase el ejemplo 5.6, sección 5.5)

$$\Delta H_T^\circ = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (6.38)$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  son constantes. La sustitución de (6.38) en (6.37) permite encontrar  $K_p^\circ$  a cualquier temperatura  $T_2$  a partir de su valor conocido en  $T_1$ .

$\Delta H^\circ$  para reacciones de fase gaseosa suele variar de manera lenta con  $T$ , por lo que si  $T_2 - T_1$  es razonablemente pequeña, es por lo general una buena aproximación ignorar la dependencia de la temperatura de  $\Delta H^\circ$ . Al sacar  $\Delta H^\circ$  del signo de integral en (6.37) e integrar, se obtiene

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.39)$$

## EJEMPLO 6.2 Cambio de $K_p^\circ$ con $T$

Encuentre  $K_p^\circ$  a 600 K para  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  a) con la aproximación de que  $\Delta H^\circ$  es independiente de  $T$ ; b) con la aproximación de que  $\Delta C_p^\circ$  es independiente de  $T$ ; c) con las tablas NIST-JANAF (sección 5.9).

## Capítulo 6

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

- a) Si  $\Delta H^\circ$  se supone independiente de  $T$ , entonces la integración de la ecuación de van't Hoff da (6.39). Los datos del apéndice para  $\text{NO}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  dan  $\Delta H_{298}^\circ = 57.20 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta G_{298}^\circ = 4730 \text{ J/mol}$ . De  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ , se encuentra  $K_{p,298}^\circ = 0.148$ . La sustitución en (6.39) produce

$$\ln \frac{K_{p,600}^\circ}{0.148} \approx \frac{57200 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol-K}} \left( \frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right) = 11.609$$

$$K_{p,600}^\circ \approx 1.63 \times 10^4$$

- b) Si  $\Delta C_p^\circ$  se supone independiente de  $T$ , entonces la ecuación (5.19) da  $\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ(T_1)(T - T_1)$ . La sustitución de esta ecuación en (6.37) resulta en una ecuación para  $\ln [K_p^\circ(T_2)/K_p^\circ(T_1)]$ , que implica a  $\Delta C_p^\circ(T_1)$  así como  $\Delta H^\circ(T_1)$ ; vea el problema 6.17. Los datos del apéndice dan  $\Delta C_{p,298}^\circ = -2.88 \text{ J/mol K}$ , y la sustitución en la ecuación del problema 6.17 (problema 6.17) da  $K_{p,600}^\circ \approx 1.52 \times 10^4$ .
- c) De las tablas NIST-JANAF se encuentra que  $\Delta G_{600}^\circ = -47.451 \text{ kJ/mol}$ , de lo cual se encuentra que  $K_{p,600}^\circ = 1.35 \times 10^4$ .

## Ejercicio

Determine  $K_p^\circ$  para  $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ , a  $1000 \text{ K}$  y a  $3000 \text{ K}$  con datos del apéndice y la aproximación de que  $\Delta H^\circ$  es independiente de  $T$ . Compare con los valores de las tablas NIST-JANAF de  $2.47 \times 10^{-20}$  a  $1000 \text{ K}$  y  $0.0128$  a  $3000 \text{ K}$ . (Respuestas:  $6.4 \times 10^{-82}$ ,  $1.2 \times 10^{-20}$ ,  $0.0027$ .)

Como  $d(T^{-1}) = -T^{-2} dT$ , la ecuación de van't Hoff (6.36) se escribe como

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (6.40)$$

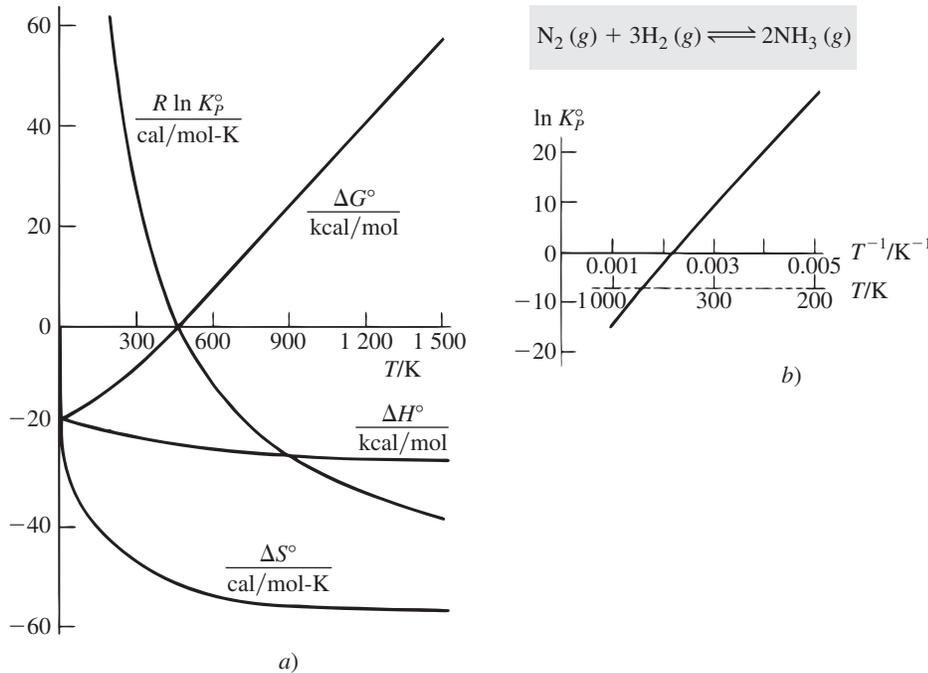
La derivada  $dy/dx$  en el punto  $x_0$  en la gráfica de  $y$  contra  $x$  es igual a la pendiente de la curva y contra  $x$  en  $x_0$  (sección 1.6). Por tanto, la ecuación (6.40) indica que la pendiente de una gráfica de  $\ln K_p^\circ$  contra  $1/T$  a una temperatura particular es igual a  $-\Delta H^\circ/R$  a esa temperatura. Si  $\Delta H^\circ$  es prácticamente constante en el intervalo de temperatura de la gráfica, la gráfica de  $\ln K_p^\circ$  contra  $1/T$  es una línea recta.

Si se conoce  $K_p^\circ$  a varias temperaturas, el uso de (6.40) permite encontrar  $\Delta H^\circ$ . Esto proporciona otro método para determinar  $\Delta H^\circ$ , útil si no se conoce  $\Delta_f H^\circ$  de todas las especies.  $\Delta G_T^\circ$  se encuentra de  $K_p^\circ$  con  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ(T)$ . Al conocer  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  puede calcularse  $\Delta S^\circ$  de  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ . Por tanto, la medición de  $K_p^\circ$  sobre un intervalo de temperatura permite calcular  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de la reacción para temperaturas en ese intervalo.

Si  $\Delta H^\circ$  es en esencia constante sobre el intervalo de temperatura, puede usarse (6.39) para encontrar  $\Delta H^\circ$  a partir de sólo dos valores de  $K_p^\circ$  a temperaturas diferentes. Algunas veces los estudiantes se preguntan por qué es necesario meterse en el problema de graficar  $\ln K_p^\circ$  contra  $1/T$  para varios valores de  $K_p^\circ$  y tomar la pendiente. Hay varias razones para hacer una gráfica. Primero,  $\Delta H^\circ$  puede cambiar de manera significativa sobre el intervalo de temperatura, y esto se revela por la no linealidad de la gráfica. Aunque  $\Delta H^\circ$  sea prácticamente constante, siempre hay algún error experimental en los valores de  $K_p^\circ$ , y los puntos graficados mostrarán cierta dispersión en torno a la línea recta. Con todos los datos para elaborar una gráfica y la recta que se ajuste mejor a los puntos se origina un valor de  $\Delta H^\circ$  más exacto que el calculado sólo a partir de datos de dos puntos.

La pendiente y la ordenada al origen de la mejor línea recta a través de los puntos se encuentra con el método de mínimos cuadrados (problema 6.60), el cual se realiza con facilidad en muchas calculadoras. Aunque se efectúe el cálculo de mínimos cuadrados, aún sigue siendo útil elaborar una gráfica, pues mostrará si hay una desviación sistemática de la linealidad debido a la variación de temperatura de  $\Delta H^\circ$  y también si algún punto se aleja claramente de la recta debido a errores en las mediciones o cálculos.

La figura 6.6a) grafica  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $R \ln K_p^\circ$  contra  $T$  para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Advierta que (sección 5.5)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  varían sólo lentamente con  $T$ , salvo para  $T$  baja, donde  $\Delta S^\circ$  tiende a cero de acuerdo con la tercera ley.  $\Delta G^\circ$  aumenta con rapidez y casi de manera lineal con el aumento de  $T$ ; este aumento se debe al factor  $T$  que multiplica a  $\Delta S^\circ$  en  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ . Como  $\Delta H^\circ$  es negativa,  $\ln K_p^\circ$  disminuye cuando  $T$  aumenta [ecuación (6.36)]. La tasa de reducción de  $\ln K_p^\circ$  respecto de  $T$  disminuye con rapidez cuando  $T$  aumenta, debido al factor  $1/T^2$  en  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ .



**Figura 6.6**

Cantidades termodinámicas para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . En el límite de  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta S^\circ \rightarrow 0$ .

A temperaturas elevadas,  $-RT \ln K_p^\circ = \Delta G^\circ \approx -T \Delta S^\circ$ , por lo que  $R \ln K_p^\circ \approx \Delta S^\circ$  en el límite de  $T$  elevada (advierta la aproximación de la curva  $R \ln K_p^\circ$  a la curva  $\Delta S^\circ$  con  $T$  elevada). En  $T$  baja,  $-RT \ln K_p^\circ = \Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ , por lo que  $\ln K_p^\circ \approx -\Delta H^\circ/RT$ . Por tanto,  $\ln K_p^\circ$  y  $K_p^\circ$  van a infinito cuando  $T \rightarrow 0$ . Los productos  $2\text{NH}_3(\text{g})$  tienen una entalpía menor y una energía interna más baja (porque  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ$  en el límite  $T = 0$ ) que los reactivos  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ , y, en el límite  $T = 0$ , la posición de equilibrio corresponde a la conversión completa para dar los productos, que son las especies de menor energía. La posición de equilibrio  $T$  baja se determina por medio del cambio de energía interna  $\Delta U^\circ$ . La posición de equilibrio de  $T$  alta se determina por medio del cambio de entropía  $\Delta S^\circ$ .

La figura 6.6b) grafica  $\ln K_p^\circ$  contra  $1/T$  para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  en el intervalo de 200 a 1 000 K. La gráfica muestra una curvatura muy ligera como resultado de la pequeña variación de temperatura de  $\Delta H^\circ$ .

### EJEMPLO 6.3 $\Delta H^\circ$ a partir de datos de $K_p^\circ$ contra $T$

Con la figura 6.6b) estime  $\Delta H^\circ$  para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  para temperaturas en el intervalo de 300 a 500 K.

Como sólo se requiere una estimación, se ignorará la ligera curvatura de la gráfica y se tratará como línea recta. La recta pasa a través de los dos puntos

$$T^{-1} = 0.0040 \text{ K}^{-1}, \ln K_p^\circ = 20.0 \text{ y } T^{-1} = 0.0022 \text{ K}^{-1}, \ln K_p^\circ = 0$$

Por tanto, la pendiente (sección 1.6) es  $(20.0 - 0)/(0.0040 \text{ K}^{-1} - 0.0022 \text{ K}^{-1}) = 1.11 \times 10^4 \text{ K}$ . Advierta que la pendiente tiene unidades. De la ecuación (6.40), la pendiente de una gráfica  $\ln K_p^\circ$  contra  $1/T$  es igual a  $-\Delta H^\circ/R$ , por lo que

**Capítulo 6**

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= -R \times \text{pendiente} = -(1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1.11 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= -22 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

en concordancia con la figura 6.6a).

**Ejercicio**

En la figura 6.6a), trace la línea tangente a la curva  $R \ln K_p^\circ$  a 1 200 K, y a partir de la pendiente de esta recta calcule  $\Delta H_{1\ 200}^\circ$ . (Respuesta:  $-27 \text{ kcal/mol}$ .)

**6.4 CÁLCULOS DE EQUILIBRIO DE GAS IDEAL**

En una reacción de gas ideal, una vez que se conoce el valor de  $K_p^\circ$  a una temperatura dada se puede encontrar la composición de equilibrio de cualquier mezcla de reacción dada a esa temperatura y una presión o volumen especificados.  $K_p^\circ$  se determina mediante el análisis químico de una mezcla individual que alcanza el equilibrio a la temperatura de interés. Sin embargo, por lo general es más sencillo determinar  $K_p^\circ$  a partir de  $\Delta G^\circ$ , con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ . En el capítulo 5 se mostró cómo las mediciones calorimétricas (capacidades caloríficas y calores de transición de fase de sustancias puras, y calores de reacción) permiten encontrar valores de  $\Delta_f G_T^\circ$  para una gran cantidad de compuestos. Una vez que se conocen estos valores, se puede calcular  $\Delta G_T^\circ$  para cualquier reacción química entre estos compuestos, y a partir de  $\Delta G^\circ$  se obtiene  $K_p^\circ$ .

Así, la termodinámica permite determinar  $K_p^\circ$  para una reacción sin hacer ninguna medición en una mezcla en equilibrio. Es obvia la importancia de saber esto al determinar el rendimiento máximo posible del producto en una reacción química. Si se ve que  $\Delta G_T^\circ$  es muy positiva en una reacción, esta última no será útil en la producción del producto deseado. Si  $\Delta G_T^\circ$  es negativa o sólo un poco positiva, la reacción *puede* ser útil. Aunque la posición de equilibrio genere cantidades sustanciales de productos, aún debe considerarse la *velocidad* de la reacción (tema ajeno a la termodinámica). A menudo se observa que una reacción con una  $\Delta G^\circ$  negativa procede con extrema lentitud. En consecuencia, quizás haya que buscar un catalizador para acelerar la consecución del equilibrio. Muchas veces ocurren varias reacciones en un conjunto dado de reactivos, y entonces deben considerarse las velocidades y las constantes de equilibrio de varias reacciones simultáneas.

Ahora se examinarán los cálculos de equilibrio para reacciones de gas ideal. Se usará  $K_p^\circ$  en todos los cálculos.  $K_c^\circ$  también serviría, pero el uso consistente de  $K_p^\circ$  evita tener que aprender fórmulas con  $K_c^\circ$ . Se supondrá que la densidad es lo bastante baja para tratar la mezcla de gases como ideal.

La composición de equilibrio de una mezcla de reacción de gases ideales es una función de  $T$  y  $P$  (o  $T$  y  $V$ ) y la composición inicial (números de moles)  $n_{1,0}, n_{2,0}, \dots$  de la mezcla. La composición de equilibrio se relaciona con la composición inicial mediante una sola variable, el grado de avance al equilibrio de la reacción  $\xi_{\text{eq}}$ . Se tiene [ecuación (4.95)]  $\Delta n_i \equiv n_{i,\text{eq}} - n_{i,0} = \nu_i \xi_{\text{eq}}$ . Así, el objetivo en un cálculo de equilibrio de gas ideal es determinar  $\xi_{\text{eq}}$ . Para hacerlo, se expresan las presiones parciales de equilibrio en  $K_p^\circ$  en términos de los moles en el equilibrio  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ , donde, por simplicidad, se omitieron los subíndices eq.

Los pasos específicos para encontrar la composición de equilibrio de reacción de una mezcla de gas ideal son los siguientes.

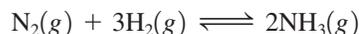
1. Calcule  $\Delta G_T^\circ$  de la reacción con  $\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ$  y una tabla de valores de  $\Delta_f G_T^\circ$ .
2. Calcule  $K_p^\circ$  con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ . [Si dispone de los datos de  $\Delta_f G^\circ$  a la temperatura  $T$  de la reacción,  $K_p^\circ$  a  $T$  puede estimarse con la forma (6.39) de la ecuación de van't Hoff, la cual supone  $\Delta H^\circ$  constante.]
3. Con la estequiometría de la reacción exprese el número de moles de equilibrio  $n_i$  en términos del número de moles inicial  $n_{i,0}$  y el grado de avance de la reacción en el equilibrio  $\xi_{\text{eq}}$ , de acuerdo con  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi_{\text{eq}}$ .
4. a) Si la reacción se realiza con  $T$  y  $P$  fijas, emplee  $P_i = x_i P = (n_i / \sum_i n_i) P$  y la expresión para  $n_i$  del paso 3 para expresar cada presión parcial de equilibrio  $P_i$  en términos de  $\xi_{\text{eq}}$ .

b) Si la reacción se realiza con  $T$  y  $V$  fijas, use  $P_i = n_iRT/V$  para expresar cada  $P_i$  en términos de  $\xi_{\text{eq}}$ . Así:

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P \quad \text{si se conoce } P; \quad P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{si se conoce } V$$

- Sustituya las  $P_i$  (expresadas como funciones de  $\xi_{\text{eq}}$ ) en la expresión de la constante de equilibrio  $K_p^\circ = \prod_i (P_i/P^\circ)^{\nu_i}$  y despeje  $\xi_{\text{eq}}$ .
- Calcule el número de moles en el equilibrio a partir de  $\xi_{\text{eq}}$  y la expresión para  $n_i$  en el paso 3.

Como ejemplo, considere la reacción



con la composición inicial de 1.0 mol de  $\text{N}_2$ , 2.0 moles de  $\text{H}_2$  y 0.50 moles de  $\text{NH}_3$ . Para efectuar el paso 3, sea  $z \equiv \xi_{\text{eq}}$  el grado de avance de la reacción en el equilibrio. Al elaborar una tabla como la que se usó en los cálculos de equilibrio de química general, se tiene

	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$
Moles iniciales	1.0	2.0	0.50
Cambio	$-z$	$-3z$	$2z$
Moles en el equilibrio	$1.0 - z$	$2.0 - 3z$	$0.50 + 2z$

donde los cambios se calcularon con  $\Delta n_i = \nu_i \xi$  [ecuación (4.95)]. El número total de moles en equilibrio es  $n_{\text{tot}} = 3.5 - 2z$ . Si  $P$  se mantiene fija, se expresan las presiones parciales de equilibrio como  $P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P = [(1.0 - z)/(3.5 - 2z)]P$ , etc., donde  $P$  se conoce. Si se mantiene fijo  $V$ , se usa  $P_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} RT/V = (1.0 - z)RT/V$ , etc., donde se conocen  $T$  y  $V$ . Después se sustituyen las expresiones de las presiones parciales en la expresión  $K_p^\circ$  (6.18) para obtener una ecuación con una incógnita, el grado de avance de la reacción en el equilibrio  $z$ . Luego se despeja  $z$  y con el resultado se calcula el número de moles en el equilibrio.

El grado de avance de la reacción en el equilibrio puede ser positiva o negativa. Se define el **cociente de reacción**  $Q_p$  para la reacción de síntesis del amoníaco como

$$Q_p \equiv \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad (6.41)$$

donde las presiones parciales son las presentes en la mezcla en un momento particular, no necesariamente en equilibrio. Si el valor inicial de  $Q_p$  es menor que  $K_p$  [ecuación (6.19)], entonces la reacción debe proceder hacia la derecha para generar más productos e incrementar  $Q_p$  hasta que se vuelva igual a  $K_p$  en equilibrio. En consecuencia, si  $Q_p < K_p$ , entonces  $\xi_{\text{eq}} > 0$ . Si  $Q_p > K_p$ , entonces  $\xi_{\text{eq}} < 0$ .

Para encontrar los valores máximo y mínimo posibles del grado de avance de la reacción en el equilibrio  $z$  en el ejemplo precedente de  $\text{NH}_3$ , se usa la condición de que los números de moles de equilibrio no pueden ser negativos. La relación  $1.0 - z > 0$  da  $z < 1.0$ . La relación  $2.0 - 3z > 0$  da  $z < \frac{2}{3}$ . La relación  $0.50 + 2z > 0$  da  $z > -0.25$ . Por consiguiente,  $-0.25 < z < 0.667$ . La ecuación de  $K_p^\circ$  tiene  $z^4$  como la potencia más alta de  $z$  (esto proviene de  $P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3$  en el denominador) y por ello tiene cuatro raíces. Sólo una de ellas se encontrará en el intervalo de  $-0.25$  a  $0.667$ .

## EJEMPLO 6.4 Composición de equilibrio con $T$ y $P$ constantes

Suponga que un sistema contiene en un principio 0.300 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  y 0.500 mol de  $\text{NO}_2(\text{g})$ , y el equilibrio



se alcanza a  $25^\circ\text{C}$  y 2.00 atm. Encuentre la composición en el equilibrio.

Al efectuar el paso 1 del esquema anterior, con los datos del apéndice se obtiene

$$\Delta G_{298}^\circ/(\text{kJ/mol}) = 2(51.31) - 97.89 = 4.73$$

Para el paso 2, se tiene  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  y

$$4\,730 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298.1 \text{ K}) \ln K_p^\circ$$

$$\ln K_p^\circ = -1.908 \quad \text{y} \quad K_p^\circ = 0.148$$

Para el paso 3, sea  $x$  el número de moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que reaccionan para alcanzar el equilibrio. Mediante la estequiometría, se formarán  $2x$  moles de  $\text{NO}_2$ , y el número de moles en el equilibrio será

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (0.300 - x) \text{ mol} \quad \text{y} \quad n_{\text{NO}_2} = (0.500 + 2x) \text{ mol} \quad (6.42)$$

[Note que el grado de avance de la reacción en el equilibrio es  $\xi = x$  mol y las ecuaciones en (6.42) satisfacen  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ .]

Como  $T$  y  $P$  son constantes, con la ecuación (6.41) en el paso 4a) se escribe

$$P_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} P = \frac{0.500 + 2x}{0.800 + x} P, \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x_{\text{N}_2\text{O}_4} P = \frac{0.300 - x}{0.800 + x} P$$

pues  $\sum_i n_i = (0.300 - x) \text{ mol} + (0.500 + 2x) \text{ mol} = (0.800 + x) \text{ mol}$ .

Al efectuar el paso 5, se tiene

$$K_p^\circ = \frac{[P_{\text{NO}_2}/P^\circ]^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P^\circ}$$

$$0.148 = \frac{(0.500 + 2x)^2 (P/P^\circ)^2}{(0.800 + x)^2} \frac{0.800 + x}{(0.300 - x)(P/P^\circ)} = \frac{0.250 + 2x + 4x^2}{0.240 - 0.500x - x^2} \frac{P}{P^\circ}$$

La reacción ocurre a  $P = 2.00 \text{ atm} = 1\,520 \text{ torr}$ , y  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 750 \text{ torr}$ . Así,  $0.148 (P^\circ/P) = 0.0730$ . Se simplifica la expresión y se obtiene

$$4.0730x^2 + 2.0365x + 0.2325 = 0$$

La fórmula cuadrática  $x = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}]/2a$  para las soluciones de  $ax^2 + bx + c = 0$  produce

$$x = -0.324 \quad \text{y} \quad x = -0.176$$

El número de moles de cada sustancia presente en el equilibrio debe ser positivo. Así,  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = (0.300 - x) \text{ mol} > 0$ , y  $x$  debe ser menor que 0.300. Además,  $n(\text{NO}_2) = (0.500 + 2x) \text{ mol} > 0$ , y  $x$  debe ser mayor que  $-0.250$ . Se tiene que  $-0.250 < x < 0.300$ . La raíz  $x = -0.324$  debe entonces descartarse. De tal modo,  $x = -0.176$ , y el paso 6 resulta en

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (0.300 - x) \text{ mol} = 0.476 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = (0.500 + 2x) \text{ mol} = 0.148 \text{ mol}$$

### Ejercicio

Para  $\text{O}(\text{g})$  a  $4\,200 \text{ K}$ ,  $\Delta_f G^\circ = -26.81 \text{ kJ/mol}$ . En un sistema cuya composición inicial es  $1.000 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2(\text{g})$ , determine la composición en el equilibrio a  $4\,200 \text{ K}$  y  $3.00 \text{ bar}$ . (Respuesta:  $0.472 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2$ ,  $1.056 \text{ mol}$  de  $\text{O}$ .)

## EJEMPLO 6.5 Composición en el equilibrio a $T$ y $V$ constantes

$K_p^\circ = 6.51$  a  $800 \text{ K}$  para la reacción de gases ideales  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ . Si  $3.000$  moles de  $\text{A}$ ,  $1.000 \text{ mol}$  de  $\text{B}$  y  $4.000$  moles de  $\text{C}$  se ponen en un recipiente de  $8\,000 \text{ cm}^3$  a  $800 \text{ K}$ , encuentre las cantidades de todas las especies en el equilibrio.

Al proceder al paso 3 del esquema anterior, se supone que  $x$  moles de  $\text{B}$  reaccionan para alcanzar el equilibrio. Entonces, en el equilibrio,

$$n_{\text{B}} = (1 - x) \text{ mol}, \quad n_{\text{A}} = (3 - 2x) \text{ mol}, \quad n_{\text{C}} = 4 + x \text{ mol}, \quad n_{\text{D}} = x \text{ mol}$$

La reacción se efectúa con  $T$  y  $V$  constantes. Con  $P_i = n_i RT/V$  de acuerdo con el paso 4b) y al sustituir en  $K_p^\circ$ , se obtiene

$$K_p^\circ \equiv \frac{(P_C/P^\circ)(P_D/P^\circ)}{(P_A/P^\circ)^2(P_B/P^\circ)} = \frac{(n_C RT/V)(n_D RT/V)P^\circ}{(n_A RT/V)^2(n_B RT/V)} = \frac{n_C n_D}{n_A^2 n_B} \frac{VP^\circ}{RT}$$

donde  $P^\circ \equiv 1$  bar. El uso de  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ ,  $1 \text{ bar} = 750.06 \text{ torr}$  y  $R = 82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  es  $R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . La sustitución para las  $n_i$  resulta en

$$6.51 = \frac{(4+x)x \text{ mol}^2}{(3-2x)^2(1-x) \text{ mol}^3} \frac{8000 \text{ cm}^3 \text{ bar}}{(83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(800 \text{ K})}$$

$$x^3 - 3.995x^2 + 5.269x - 2.250 = 0 \quad (6.43)$$

donde se dividió entre el coeficiente de  $x^3$ . Se tiene que resolver una ecuación cúbica. La fórmula para las raíces de una ecuación cúbica es muy complicada. Además, a menudo surgen ecuaciones de grado más alto que el cuadrático en los cálculos de equilibrio, y no hay fórmulas para las raíces de tales ecuaciones. En consecuencia, se resolverá (6.43) mediante prueba y error. Los requerimientos  $n_B > 0$  y  $n_D > 0$  muestran que  $0 < x < 1$ . Para  $x = 0$ , el lado izquierdo de (6.43) es igual a  $-2.250$ ; para  $x = 1$ , el lado izquierdo es igual a  $0.024$ . Por tanto,  $x$  está mucho más cerca de 1 que de 0. Si se supone  $x = 0.9$ , se obtiene  $-0.015$  para el lado izquierdo. Estimando así, la raíz está entre 0.9 y 1.0. La interpolación da una estimación de  $x = 0.94$ . Para  $x = 0.94$ , el lado izquierdo es igual a  $0.003$ , por lo que todavía se está un poco arriba del valor correcto. Con una segunda estimación de  $x = 0.93$  se obtiene  $-0.001$  para el lado izquierdo. En consecuencia, la raíz es 0.93 (hasta dos órdenes de precisión). Las cantidades de equilibrio son entonces  $n_A = 1.14 \text{ mol}$ ,  $n_B = 0.07 \text{ mol}$ ,  $n_C = 4.93 \text{ mol}$  y  $n_D = 0.93 \text{ mol}$ .

### Ejercicio

$K_p^\circ = 3.33$  a  $400 \text{ K}$  para la reacción de gases ideales  $2R + 2S \rightleftharpoons V + W$ . Si  $0.400$  moles de  $R$  y  $0.400$  moles de  $S$  se ponen en un recipiente vacío de  $5.000 \text{ L}$  a  $400 \text{ K}$ , calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio. (*Sugerencia:* Para evitar resolver una ecuación cuadrática, tome la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación.) (*Respuesta:*  $0.109$  moles de  $R$ ,  $0.109$  moles de  $S$ ,  $0.145$  moles de  $V$ ,  $0.145$  moles de  $W$ .)

Algunas calculadoras electrónicas encuentran de manera automática las raíces de una ecuación. Una calculadora de este tipo da las raíces de la ecuación (6.43) como  $x = 0.9317\dots$  y dos números imaginarios.

Los procedimientos generales de los ejemplos 6.4 y 6.5 son aplicables a todos los cálculos de equilibrio de gases ideales. El ejemplo 6.6 considera un tipo especial de reacción de gases ideales: la isomerización.

### EJEMPLO 6.6 Composición en el equilibrio de una isomerización

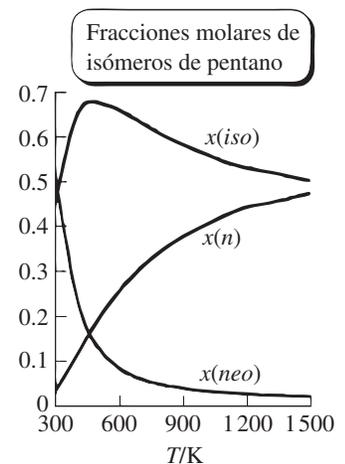
Suponga que las reacciones de isomerización en fase gaseosa  $A \rightleftharpoons B$ ,  $A \rightleftharpoons C$  y  $B \rightleftharpoons C$  alcanzan el equilibrio a una  $T$  determinada. Expresé las fracciones molares en el equilibrio de  $A$ ,  $B$  y  $C$  en términos de las constantes de equilibrio.

Considere que  $K_{B/A}$  denota  $K_p^\circ$  para  $A \rightleftharpoons B$  y que  $K_{C/A}$  denota  $K_p^\circ$  para  $A \rightleftharpoons C$ . Se tiene

$$K_{B/A} = \frac{P_B/P^\circ}{P_A/P^\circ} = \frac{x_B P/P^\circ}{x_A P/P^\circ} = \frac{x_B}{x_A} \quad \text{y} \quad K_{C/A} = \frac{x_C}{x_A} \quad (6.44)$$

La suma de las fracciones molares es 1, y el uso de (6.44) resulta en

$$\begin{aligned} x_A + x_B + x_C &= 1 \\ x_A + x_A K_{B/A} + x_A K_{C/A} &= 1 \\ x_A &= \frac{1}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \end{aligned} \quad (6.45)$$



**Figura 6.7**

Fracciones molares contra  $T$  en una mezcla en equilibrio de fase gaseosa de los tres isómeros de pentano ( $n$ -pentano, isopentano y neopentano).

A partir de  $x_B = K_{B/A}x_A$  y  $x_C = K_{C/A}x_A$  se obtiene

$$x_B = \frac{K_{B/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \quad \text{y} \quad x_C = \frac{K_{C/A}}{1 + K_{B/A} + K_{C/A}} \quad (6.46)$$

Con estas ecuaciones, se encuentran (problema 6.35) las fracciones molares en el equilibrio de una mezcla en fase gaseosa (supuesta ideal) de pentano, isopentano y neopentano (2,2 dimetil propano) a diversas temperaturas, como se indica en la figura 6.7.

### Ejercicio

Una mezcla en fase gaseosa de los isómeros A, B y C en equilibrio a 300 K contiene 0.16 moles de A, 0.24 moles de B y 0.72 moles de C. Calcule  $K_{B/A}$  y  $K_{C/A}$  a 300 K. (Respuestas: 1.5, 4.5.)

Como la presión estándar  $P^\circ$  aparece en la definición de  $K_p^\circ$ , en 1982 se cambió  $P^\circ$  de 1 atm a 1 bar, afectando un poco los valores de  $K_p^\circ$ . Vea el problema 6.39.

Cuando  $|\Delta G^\circ|$  es grande,  $K_p^\circ$  es muy grande o muy pequeña. Por ejemplo, si  $\Delta G_{298}^\circ = 137$  kJ/mol, entonces  $K_{p,298}^\circ = 10^{-24}$ . A partir de este valor de  $K_p^\circ$ , sería fácil calcular que en equilibrio sólo están presentes unas cuantas moléculas, o incluso sólo una fracción de una molécula de un producto. Cuando el número de moléculas de una especie es pequeño, la termodinámica no se aplica de manera rigurosa y el sistema muestra fluctuaciones continuas en torno al número de moléculas predicho de manera termodinámica (sección 3.7).

Las tablas de datos a menudo tabulan valores de  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_f G^\circ$  hasta 0.01 kJ/mol. Sin embargo, los errores experimentales en los valores medidos de  $\Delta_f H^\circ$  por lo general van de  $\frac{1}{2}$  a 2 kJ/mol, aunque quizá sean considerablemente más pequeños o más grandes. Un error en  $\Delta G_{298}^\circ$  de 2 kJ/mol corresponde a un factor de 2 en  $K_p^\circ$ . Así, el lector debe tomar las constantes de equilibrio calculadas a partir de datos termodinámicos con un poco de precaución.

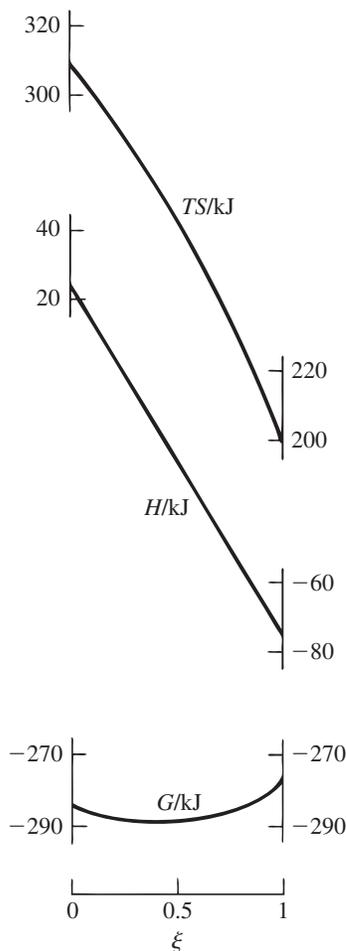
En los ejemplos anteriores, la composición de equilibrio para un conjunto dado de condiciones ( $T$  y  $V$  constantes, o  $T$  y  $P$  constantes) se calculó a partir de  $K_p^\circ$  y la composición inicial. En un sistema que alcanza el equilibrio mientras  $T$  y  $P$  son constantes, la posición de equilibrio corresponde al mínimo en la energía de Gibbs  $G$  del sistema. La figura 6.8 grafica los valores convencionales (capítulo 5) de  $G$ ,  $H$  y  $TS$  (donde  $G = H - TS$ ) contra el grado de avance para la reacción de gases ideales  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  que se realiza a  $T$  y  $P$  constantes de 500 K y 4 bar con composición inicial de 1 mol de  $N_2$  y 3 moles de  $H_2$ . En el equilibrio,  $\xi_{eq} = 0.38$ . La gráfica se realizó a partir del hecho de que en cada una de las mezclas de gases ideales  $G$ ,  $H$  y  $S$  es la suma de las contribuciones de cada gas puro (sección 6.1). Para detalles, vea el problema 6.61.

### Resolver ecuaciones con una hoja de cálculo

Una hoja de cálculo sirve para resolver la ecuación cúbica (6.43). Se darán indicaciones para Excel 2003. Se empieza por introducir un estimado inicial para  $x$  en la celda A1. Como se sabe que  $x$  está entre 0 y 1, se predice  $x$  como 0.5. Después se introduce la fórmula  $=A1^3 - 3.995*A1^2 + 5.269*A1 - 2.250$  en la celda B1.

Excel incluye un programa denominado Solver (Solucionador) que ajusta los valores en celdas especificadas por el usuario de manera que los valores en otras celdas satisfagan las condiciones establecidas por el usuario. (Los programas correspondientes en Gnumeric y Quattro Pro reciben el nombre de Solver y Optimizer, respectivamente.) Para usar el Solver, elija Solver en el menú Herramientas. Si no ve el Solucionador en el menú Herramientas, elija Add-Ins en el menú Herramientas, haga clic en la ventana para Solver Add-In y haga clic en OK. Si no ve Solver Add-In en la ventana de Add-Ins, necesita hacer clic en el Navegador y encontrar el archivo Solver.xla. [Para iniciar el Solver en Excel 2007, haga clic en la etiqueta Datos y después otro clic en Solver. Si no ve Solver en la etiqueta Datos, haga clic en el botón de Office en la esquina superior izquierda, haga clic en Opciones de Excel en la parte baja, haga clic en Add-Ins y clic en Go (Ir), junto a la ventana Manejo (la cual mostrará los Add-Ins de Excel); en la ventana de Add-Ins haga clic en la ventana del Add-In del Solver y haga clic en OK.]

En el menú de Parámetros que se abre en Solver, introduzca B1 en la ventana de Ajuste de Celdas, haga clic en Valor de, después Igual a, e introduzca 0 después de Valor de. En la ventana



**Figura 6.8**

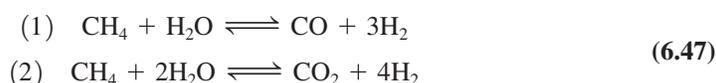
Variación de  $G$ ,  $H$  y  $TS$  con el grado de avance de la reacción  $\xi$  en la síntesis de  $NH_3(g)$  a 500 K y 4 bar para una composición inicial de 1 mol de  $N_2$  y 3 moles de  $H_2$ . La curva de  $H$  contra  $\xi$  es lineal. Como  $\Delta n$  es negativo para la reacción,  $S$  disminuye cuando  $\xi$  aumenta. (Desde luego,  $S_{univ}$  alcanza un máximo cuando  $G$  alcanza un mínimo.)

de Celdas de Cambio, introduzca A1 para indicarle a Excel que se va a variar el número en A1 (el valor de  $x$ ). Para que Excel resuelva el problema, sólo haga clic en Solución, en la ventana de Parámetros. Después de un momento, Excel exhibe la ventana Resultados del Solver para indicar si encontró una solución. Haga clic en OK. La celda B1 ahora tiene un valor muy cercano a cero y la celda A1 tiene la solución deseada 0.9317...

Si elige de nuevo Solver del menú Herramientas y hace clic en Opciones en la ventana de Parámetros del Solver, verá el valor por omisión 0.000001 en la ventana Precisión. Excel para y declara que encontró una solución cuando se satisfacen todas las condiciones requeridas dentro de la precisión especificada. Con la precisión por omisión, el valor en B1 será algo como  $3 \times 10^{-7}$ . Para verificar la exactitud de la solución, es prudente cambiar la Precisión de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$ , volver a ejecutar el Solver y verificar que no cambie de manera significativa la respuesta en A1. Después se restaura la precisión por omisión.

## 6.5 EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

Esta sección muestra cómo resolver un sistema con varias reacciones de gases ideales simultáneas con especies en común. Suponga que ocurren las siguientes dos reacciones de gases ideales:



Sean los números de moles iniciales (subíndice 0)

$$n_{0,\text{CH}_4} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,\text{CO}_2} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,\text{H}_2} = 1 \text{ mol}, \quad n_{0,\text{CO}} = 2 \text{ mol}$$

[Las reacciones (6.47) son importantes industrialmente en la producción de hidrógeno a partir de gas natural. La inversa de la reacción (1) es una de las reacciones en el proceso de Fischer-Tropsch que produce hidrocarburos y agua a partir de CO y H<sub>2</sub> (formados por la reacción de carbón con aire y vapor, lo cual es un ejemplo de la gasificación de carbón). Durante la Segunda Guerra Mundial, Alemania sufrió un embargo de petróleo y produjo gasolina con el proceso de Fischer-Tropsch.]

Con  $P_i/P^\circ = x_i P/P^\circ = n_i P/n_{\text{tot}} P^\circ$  se obtienen las condiciones de equilibrio para estas reacciones:

$$K_{P,1}^\circ = \frac{n_{\text{CO}}(n_{\text{H}_2})^3}{n_{\text{CH}_4}n_{\text{H}_2\text{O}}} \left( \frac{P}{P^\circ n_{\text{tot}}} \right)^2, \quad K_{P,2}^\circ = \frac{n_{\text{CO}_2}(n_{\text{H}_2})^4}{n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2\text{O}})^2} \left( \frac{P}{P^\circ n_{\text{tot}}} \right)^2 \quad (6.48)$$

Con equilibrios simultáneos, a menudo es más fácil usar condiciones de conservación de materia para cada elemento en lugar de los grados de avance de las reacciones. Los moles de cada elemento son

$$n_{\text{C}} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}, \quad n_{\text{H}} = 4n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2}, \quad n_{\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$$

Con la composición inicial se tiene  $n_{\text{C}} = 1 + 1 + 2 = 4$ ,  $n_{\text{H}} = 8$  y  $n_{\text{O}} = 5$  a través de la reacción. A 900 K, los datos de  $\Delta_f G^\circ$  de las tablas NIST-JANAF (sección 5.9) dan las constantes de equilibrio para las reacciones como  $K_{P,1}^\circ = 1.30$  y  $K_{P,2}^\circ = 2.99$ . Se determinará la composición de equilibrio a presión constante de 0.01 bar. Se tienen cinco incógnitas, los números de moles de cada una de las cinco especies en las reacciones. Las cinco ecuaciones por satisfacer son las dos condiciones de equilibrio y las tres condiciones de conservación de moles para cada elemento.

Las ecuaciones se resuelven con programas de álgebra computacional, como Mathcad, Scientific Notebook, Maple y Mathematica. Aquí se recurrirá a la hoja de cálculo de Excel. (También pueden usarse Gnumeric o Quattro Pro.) En la figura 6.9a) se muestra la configuración inicial de la hoja de cálculo. Las reacciones se introducen en las celdas B1 y B2. Los números de moles iniciales se introducen en las celdas B5 a F5. Se necesita un estimado inicial para la composición en el equilibrio. Se usa la composición inicial como estimación y se introduce en las celdas B6 a F6. La celda G6 contendrá  $n_{\text{tot}}$  en equilibrio. Para producir este número, se introduce la fórmula =SUM(B6:F6) en la celda G6. La función SUM(B6:F6) suma los números de las celdas B6 hasta F6. (El signo de “dos puntos” indica un intervalo de celdas).

## Capítulo 6

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1.3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2.99	P/bar=	0.01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	moles iniciales	1	1	1	1	2	ntot
6	moles eq	1	1	1	1	2	6
7							(P/bar)/ntot
8							0.0016667
9		carbono	hidrógeno	oxígeno			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilibrio	4	8	5		5.556E-06	2.778E-06
12	error relativo	0	0	0	error relativo	-0.9999957	-0.9999991

a)

	B	C	D	E	F	G
4	CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	1	1	1	1	2	ntot
6	1	1	1	1	2	=SUM(B6:F6)
7						(P/bar)/ntot
8						=G2/G6
9	carbono	hidrógeno	oxígeno			
10	=B5+D5+F5	=4*B5+2*C5+2*E5	=C5+2*D5+F5		K1calc	K2calc
11	=B6+D6+F6	=4*B6+2*C6+2*E6	=C6+2*D6+F6		=G8^2*F6*E6^3/(C6*B6)	=G8^2*D6*E6^4/(B6*C6^2)
12	=(B11-B10)/B10	=(C11-C10)/C10	=(D11-D10)/D10	error relativo	=(F11-E1)/E1	=(G11-E2)/E2

b)

Figura 6.9

Configuración inicial de la hoja de cálculo de Excel para determinar la composición de equilibrio del sistema reactivo (6.47) a 900 K y una presión especificada. *a)* Imagen de los valores (vista por omisión). *b)* Imagen de las fórmulas de una parte de la hoja de cálculo.

Para completar la configuración inicial de la hoja de cálculo, introduzca los datos, etiquetas y fórmulas como se muestra en la figura 6.9*b*). La hoja de cálculo aparecerá como se muestra en la figura 6.9*a*). Las celdas B10, C10 y D10 contienen los moles iniciales de los elementos. Las celdas F11 y G11 contienen las constantes de equilibrio calculados a partir de los valores presentes de los moles en el equilibrio y de  $P/n_{\text{tot}}P^\circ$  mediante las ecuaciones en (6.48). Las celdas B12, C12 y D12 incluyen las fracciones del error en los moles de cada elemento, y las celdas F12 y G12, las fracciones de error en las constantes de equilibrio calculadas. Asegúrese de entender todas las fórmulas en la figura 6.9*b*). Para resolver el problema, es necesario que las celdas B12, C12, D12, F12 y G12 difieran de manera insignificante de cero.

Se usará Solver (sección 6.4) de Excel para hacerlo. (Mathcad tiene lo que se llama una solución en bloque para resolver un sistema de ecuaciones simultáneas sujetas a restricciones especificadas. Maple V tiene la función *fsolve*, que resuelve ecuaciones simultáneas para raíces que se encuentren en los intervalos especificados; Mathematica tiene la función *FindRoot*.)

Después de configurar la hoja de cálculo de Excel como en las figuras 6.9*a*) y 6.9*b*), escoja Solver en el menú Herramientas (o de la etiqueta Datos en Excel 2007). En la ventana Parámetros de Solver que se abre, introduzca F12 en la casilla de Celda Objetivo, active Valor de, después de Igual a, e introduzca 0 después de Igual a. En la casilla Cambiando las celdas introduzca B6 : F6 para indicarle a Excel que van a variar los números en estas cinco celdas (los números de moles en equilibrio). Introduzca las demás condiciones que se van a satisfacer, haga clic en Agregar, debajo de Sujetas a las restricciones. En la ventana Agregar Restricción que se abre, introduzca G12 en Referencia de Celda, escoja = en la lista desplegable en el medio e introduzca 0 a la derecha. Haga clic en Agregar. Después introduzca B12 : D12 en Referencia de la celda, escoja = e introduzca 0 a la derecha. Ya se especificaron las cinco condiciones por satisfacer, pero también es deseable dar a Excel cierta guía sobre los números de moles des-

conocidos. Estos números no pueden ser negativos o cero, de modo que se requerirá que cada uno de ellos sea mayor que algún número muy pequeño, digamos,  $10^{-14}$ . Por tanto, introduzca B6:F6 en Referencia de Celda, en la casilla Agregar Restricción, escoja  $\geq$  e introduzca 1E-14 a la derecha. Después haga clic en OK para cerrar la casilla de Agregar Restricción. En la casilla Parámetros de Solver verá la lista de restricciones. (Los signos \$ pueden ignorarse.)

A continuación pulse Resolver en la ventana Parámetros de Solver. Cuando Excel despliegue la ventana Resultados del Solver para indicar que encontró una solución, pulse OK. La hoja de cálculo se ve ahora como la figura 6.10. La solución deseada se muestra en las celdas B6 a F6. Los errores en F12 y G12 son menores que  $10^{-6}$ , que es el valor por omisión del parámetro Precisión en Excel.

Para guardar los resultados, seleccione las celdas B6 a G6 pulsando y arrastrando el ratón sobre ellas, escoja Copiar del menú Edición, active la celda B15 y escoja Pegar del menú Edición para pegar los resultados en las celdas B15 a G15. Además, introduzca el valor de la presión 0.01 en A15 y en la fila 14 ponga etiquetas para los datos. (En Excel 2007, escoja Copiar y Pegar de la etiqueta Inicio.)

	A	B	C	D	E	F	G
1		CH4+H2O=CO+3H2		K1=	1.3	T/K=	900
2		CH4+2H2O=CO2+4H2		K2=	2.99	P/bar=	0.01
3							
4		CH4	H2O	CO2	H2	CO	
5	moles iniciales	1	1	1	1	2	ntot
6	moles eq	0.0006101	0.3248051	0.675805	3.6739747	3.3235849	7.9987798
7							(P/bar)/ntot
8							0.0012502
9		carbono	hidrógeno	oxígeno			
10	inicial	4	8	5		K1calc	K2calc
11	equilibrio	4	8	5		1.2999999	2.9899998
12	error relativo	0	0	0	error relativo	-1.06E-07	-7.62E-08

**Figura 6.10**

Hoja de cálculo de la figura 6.9 después de ejecutar Solver para aproximar a cero los errores relativos.

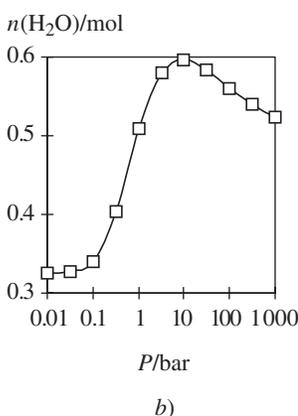
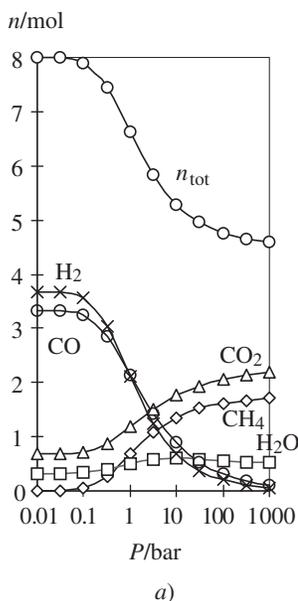
A continuación se cambiará la presión a 0.1 bar y se calculará de nuevo. Introduzca 0.1 en la celda G2. Observe que esto cambia el valor en la celda G8, cuya fórmula (figura 6.9b) depende de G2, y cambia los valores de F11, F12, G11 y G12. Ahora escoja Solver del menú Herramientas (o la etiqueta Datos en Excel 2007) y pulse Resolver. Solver proporciona la solución a la nueva presión. Se puede copiar y pegar esta solución en B16 a G16. Después de repetir el procedimiento unas cuantas veces se cuenta con una tabla graficable de los datos de composición contra  $P$ .

Para elaborar la gráfica, primero seleccione los datos que se van a graficar pulsando y arrastrando con el ratón. Después elija Gráfico del menú Insertar o pulse el botón Gráfico en la Barra de herramientas. En la serie de ventanas que siguen, elija XY (Dispersión) como tipo de gráfico, puntos de datos conectados por líneas continuas como subtipo, y Series en Columnas. (En Excel 2007, después de seleccionar los datos, pulse la etiqueta Insertar, después Dispersión, y luego pulse sobre el subtipo de gráfico para los puntos de datos conectados mediante líneas continuas.) La figura 6.11a) muestra la composición contra la presión. El eje horizontal se hizo logarítmico al elegir primero el gráfico pulsando sobre él con el ratón, después con una doble pulsación en el eje  $x$  para abrir la etiqueta formato de ejes, seleccionar la etiqueta Escala y hacer clic en la ventana Escala logarítmica. (En Excel 2007, pulse sobre el número debajo del eje horizontal. Active la etiqueta Formato, pulse Selección de Formato; pulse Opciones de Ejes si no se ha seleccionado ya. Pulse en la ventana de verificación de Escala logarítmica.) La figura 6.11b) muestra  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  contra  $P$ . La apariencia sorprendente de la figura 6.11b) se aborda en la sección 6.6.

Excel incluye un programa denominado Visual Basic para Aplicaciones (VBA), que permite modificar de manera automática la presión sobre un intervalo de valores, al ejecutar el Solver en cada valor, y copiar y pegar los resultados.

No se garantiza que el Solver encuentre una solución. Si las estimaciones iniciales de la composición están muy alejadas de los valores de equilibrio, el Solver puede explorar en la dirección equivocada y ser incapaz de encontrar la solución correcta. Si se desea calcular la com-

**Capítulo 6**  
Equilibrio químico en mezclas  
de gases ideales

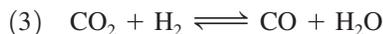


**Figura 6.11**

Gráficas de Excel de la composición en el equilibrio del sistema reactivo de la figura 6.9 contra la presión. (La mezcla de gases se supone ideal, lo cual es una mala aproximación a presión elevada.)

posición a presiones que varían de 0.01 a 1 000 bar, Solver tiene la mejor oportunidad de tener éxito si se efectúan todos los cálculos en orden de presiones crecientes, con los resultados de presión anteriores como estimaciones iniciales para la nueva composición de equilibrio, en vez de hacerlo de otra manera. Si el Solver no logra encontrar una solución, intente una estimación inicial diferente para la composición de equilibrio.

En un sistema con dos o más reacciones, el conjunto de reacciones con el que se puede tratar no es único. Por ejemplo, en este sistema, en vez de las reacciones (1) y (2) en (6.47), se pueden usar las reacciones



donde, si  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  denotan las reacciones, se tiene  $R_3 = R_1 - R_2$  y  $R_4 = 3R_2 - 4R_1$ . El empleo de (3) y (4) en vez de (1) y (2) dará la misma composición de equilibrio. Al encontrar la composición de equilibrio de un sistema con múltiples equilibrios, se trata sólo con **reacciones independientes**, donde la palabra independiente significa que ninguna reacción del conjunto de reacciones puede escribirse como una combinación de las demás reacciones del conjunto. Un método para encontrar el número de reacciones independientes a partir de las especies químicas presentes en el sistema se da en la sección 4.16 del libro de *Denbigh*.

## 6.6 DESPLAZAMIENTOS EN LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN GASES IDEALES

Si se cambian  $T$ ,  $P$  o la composición de una mezcla de gases ideales en equilibrio, la posición de equilibrio quizá se desplace. A continuación se examinará la dirección de tales desplazamientos.

Para ayudar a deducir la dirección del desplazamiento del equilibrio, se define el **cociente de reacción**  $Q_p$  para la reacción  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i$  en algún instante como

$$Q_p \equiv \prod_i (P_i)^{\nu_i} \quad (6.49)$$

donde  $P_i$  es la presión parcial del gas  $i$  en el sistema en un momento particular, y el sistema no está necesariamente en equilibrio. Se imagina que el cambio hasta el sistema de equilibrio se hace de manera instantánea, tal que el sistema no tiene tiempo de reaccionar mientras se realiza el cambio. Se compara después el valor de  $Q_p$  en el instante posterior en el que se produjo el cambio con el valor de  $K_p$ . Si  $Q_p < K_p$ , la posición de equilibrio se desplazará hacia la derecha para aumentar la cantidad de productos (que aparecen en el numerador de  $Q_p$ ) y se incrementará  $Q_p$  hasta que sea igual a  $K_p$  en la nueva posición de equilibrio. Si se encuentra que  $Q_p = K_p$ , entonces el sistema está en equilibrio después del cambio y no produce desplazamiento en la posición de equilibrio. Si  $Q_p > K_p$ , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Otra manera es comparar  $K_p^\circ$  con  $Q_p^\circ \equiv \prod_i (P_i/P^\circ)^{\nu_i}$ .

### Cambio de temperatura isobárico

Suponga que se cambia  $T$  y  $P$  se mantiene constante. Como  $d \ln y = (1/y) dy$ , la ecuación (6.36) da  $dK_p^\circ/dT = K_p^\circ \Delta H^\circ/RT^2$ . Como  $K_p^\circ$  y  $RT^2$  son positivos, el signo de  $dK_p^\circ/dT$  es el mismo que el signo de  $\Delta H^\circ$ .

Si  $\Delta H^\circ$  es positivo, entonces  $dK_p^\circ/dT$  es positivo; para un aumento de temperatura ( $dT > 0$ ),  $dK_p^\circ$  es entonces positivo, y  $K_p^\circ$  aumenta. Como  $P_i = x_i P$ , y  $P$  se mantiene fijo durante el cambio en  $T$ , el instante posterior al aumento de  $T$  pero antes de que ocurra cualquier desplazamiento en la composición, las presiones parciales permanecen invariables y  $Q_p^\circ$  no cambia. Por tanto, en el instante posterior al aumento de temperatura, se tiene  $K_p^\circ > Q_p^\circ$  y el equilibrio debe correrse hacia la derecha para aumentar  $Q_p^\circ$ . Así, en una reacción endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ), un aumento en la temperatura a presión constante desplazará el equilibrio hacia la derecha.

Si  $\Delta H^\circ$  es negativo (reacción exotérmica), entonces  $dK_p^\circ/dT$  es negativo y un  $dT$  positivo da un  $dK_p^\circ$  negativo. Un aumento de temperatura isobárico desplaza el equilibrio hacia la izquierda en una reacción exotérmica.

Estos resultados se resumen en la regla de que *un aumento en  $T$  con  $P$  constante en un sistema cerrado desplaza el equilibrio en la dirección en la cual el sistema absorbe calor de*

los alrededores. Así, en una reacción endotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando  $T$  aumenta.

### Cambio de presión isotérmico

Considere la reacción entre gases ideales  $A \rightleftharpoons 2B$ . Considere que se establece el equilibrio y que después se duplica la presión a  $T$  constante mediante la compresión isotérmica de la mezcla hasta la mitad de su volumen original; de ahí en adelante,  $P$  se mantiene constante en su nuevo valor. La constante de equilibrio  $K_p$  se mantiene invariable porque  $T$  no cambia. Como  $P_i = x_i P$ , esta duplicación de  $P$  duplica  $P_A$  y duplica  $P_B$  (antes de que ocurra cualquier desplazamiento en el equilibrio). Esto cuadruplica el numerador de  $Q_p \equiv P_B^2/P_A$  y duplica su denominador; así,  $Q_p$  se duplica. Antes del aumento de presión,  $Q_p$  era igual a  $K_p$ , pero después del aumento de presión,  $Q_p$  aumentó y es mayor que  $K_p$ . El sistema ya no está en equilibrio, y  $Q_p$  tendrá que disminuir para restaurar el equilibrio.  $Q_p \equiv P_B^2/P_A$  disminuye cuando el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, lo que disminuye  $P_B$  y aumenta  $P_A$ . Así, un aumento de la presión isotérmica desplaza el equilibrio de la fase gaseosa  $A \rightleftharpoons 2B$  hacia la izquierda, el lado con menos moles en la reacción balanceada.

Al generalizar a la reacción de gases ideales  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons eE + fF + \dots$ , se observa que si el total de moles  $e + f + \dots$  a la derecha es mayor que el total de moles  $a + b + \dots$  a la izquierda, un aumento isotérmico en la presión incrementará el numerador del cociente de reacción

$$Q_p \equiv \frac{P_E^e P_F^f \dots}{P_A^a P_B^b \dots} = \frac{x_E^e x_F^f \dots}{x_A^a x_B^b \dots} \frac{P^{e+f+\dots}}{P^{a+b+\dots}}$$

más que el denominador y por ello desplazará el equilibrio hacia la izquierda (el lado con menor número de moles) para reducir  $Q_p$  a  $K_p$ . Si  $e + f + \dots$  es menor que  $a + b + \dots$ , un incremento de presión desplazará el equilibrio hacia la derecha. Si  $e + f + \dots$  es igual a  $a + b + \dots$ , un aumento de presión no tiene efecto sobre  $Q_p$  y no desplazará el equilibrio. Como el volumen del sistema es proporcional al número total de moles del gas presente, se tiene la regla de que *un aumento en  $P$  con  $T$  constante en un sistema cerrado desplaza el equilibrio en la dirección en la cual disminuye el volumen del sistema.*

Aunque  $K_p$  depende sólo de  $T$ , la composición de equilibrio de una mezcla de reacción de gas ideal depende tanto de  $T$  como de  $P$ , excepto en reacciones con  $\Delta n = 0$ . La figura 6.12 grafica el grado de avance de la reacción en equilibrio contra  $T$  a tres presiones para  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ , suponiendo un comportamiento de gas ideal.

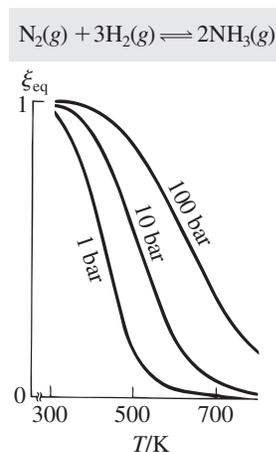
Las reglas escritas en cursivas para los desplazamientos producidos por un cambio de presión isotérmico y un cambio de temperatura isobárico constituyen el *principio de Le Châtelier*. La validez de estas dos reglas es demostrable con cualquier reacción, no sólo en reacciones de gases ideales (véase *Kirkwood y Oppenheim*, pp. 108-109).

### Adición isocórica de un gas inerte

Suponga que se añade cierto gas inerte a una mezcla en equilibrio, y  $V$  y  $T$  se mantienen constantes. Como  $P_i = n_i RT/V$ , la presión parcial de cada gas que participa en la reacción no se ve afectada por este tipo de adición de un gas inerte. Por tanto, el cociente de reacción  $Q_p \equiv \prod_i P_i^{\nu_i}$  no se afecta y permanece igual a  $K_p$ . Así, no hay desplazamiento en el equilibrio de gas ideal para la adición isocórica e isotérmica de un gas inerte. Esto tiene sentido porque, en ausencia de interacciones intermoleculares, los gases ideales reactivos no tienen manera de saber si está presente un gas inerte.

### Adición de un gas reaccionante

Suponga que para la reacción  $A + B \rightleftharpoons 2C + D$  se añade una cantidad de  $A$  a una mezcla en equilibrio de  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  mientras se mantienen  $T$  y  $V$  constantes. Como  $P_i = n_i RT/V$ , esta adición aumenta  $P_A$  y no cambia las otras presiones parciales. Como  $P_A$  aparece en el denominador del cociente de la reacción (6.49) ( $\nu_A$  es negativo), la adición de  $A$  con  $T$  y  $V$  constantes hace que  $Q_p$  sea menor que  $K_p$ . El equilibrio debe entonces desplazarse hacia la derecha para aumentar el numerador de  $Q_p$  y hacer de nuevo  $Q_p$  igual a  $K_p$ . Así, la adición de  $A$  con  $T$  y  $V$  constantes desplaza el equilibrio hacia la derecha, lo que consume parte de la cantidad  $A$  añadida. De igual



**Figura 6.12**

Grado de avance de la reacción en el equilibrio contra  $T$  a varias presiones para la reacción de síntesis de amoníaco con una composición inicial de 1 mol de  $N_2$  y 3 moles de  $H_2$ . Un aumento de presión con  $T$  constante incrementa el rendimiento en la producción de  $NH_3$ .

## Capítulo 6

Equilibrio químico en mezclas de gases ideales

modo, la adición de uno de los productos de la reacción con  $T$  y  $V$  constantes desplaza el equilibrio a la izquierda, lo que consume parte de la sustancia añadida. La eliminación de alguno de los productos de la reacción de la mezcla mantenida a  $T$  y  $V$  constantes desplaza el equilibrio hacia la derecha, lo que genera más producto.

Se pensaría que se aplican las mismas conclusiones a la adición de un reactivo mientras se mantienen  $T$  y  $P$  constantes. De manera sorprendente, sin embargo, hay circunstancias en las que la adición con  $T$  y  $P$  constantes de un reactivo desplazan el equilibrio para producir más cantidad de la especie añadida. Por ejemplo, considere el equilibrio entre gases ideales  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Suponga que el equilibrio se establece a  $T$  y  $P$  para las cuales  $K_x$  [ecuación (6.26)] es 8.33;  $K_x = 8.33 = [\text{x}(\text{NH}_3)]^2 / [\text{x}(\text{N}_2)[\text{x}(\text{H}_2)]^3$ . Sean las cantidades  $n(\text{N}_2) = 3.00$  moles,  $n(\text{H}_2) = 1.00$  mol y  $n(\text{NH}_3) = 1.00$  mol presentes en estas  $T$  y  $P$ . Al definir  $Q_x$  como  $Q_x \equiv \prod_i (x_i)^{p_i}$ , se encuentra que, para estas cantidades,  $Q_x = (0.2)^2 / 0.6(0.2)^3 = 8.33$ . Como  $Q_x = K_x$ , el sistema está en equilibrio. Ahora, con  $T$  y  $P$  constantes, se añade 0.1 mol de  $\text{N}_2$ . Como  $T$  y  $P$  son constantes,  $K_x$  aún es 8.33. Después de añadir  $\text{N}_2$ , pero antes de que ocurra cualquier desplazamiento de equilibrio, se tiene

$$Q_x = \frac{(1/5.1)^2}{(3.1/5.1)(1/5.1)^3} = 8.39$$

$Q_x$  ahora sobrepasa a  $K_x$ , y el equilibrio debe entonces desplazarse hacia la izquierda para reducir  $Q_x$  a 8.33; este desplazamiento produce más  $\text{N}_2$ . La adición de  $\text{N}_2$  en estas condiciones desplaza el equilibrio para producir más  $\text{N}_2$ . Aunque la adición de  $\text{N}_2$  incrementa  $x(\text{N}_2)$ , disminuye  $x(\text{H}_2)$  [y  $x(\text{NH}_3)$ ], y el hecho de que  $x(\text{H}_2)$  esté al cubo en el denominador compensa el aumento en  $x(\text{N}_2)$  y la disminución en  $x(\text{NH}_3)$ . Por tanto, en este caso,  $Q_x$  aumenta en la adición de  $\text{N}_2$ . En las condiciones generales en las cuales la adición de un reactivo con  $T$  y  $P$  constantes desplaza el equilibrio para producir más de las especies añadidas, vea el problema 6.50. En este análisis se supone que  $Q_x$  siempre disminuye cuando la reacción se desplaza hacia la izquierda y se incrementa cuando la reacción se desplaza hacia la derecha. Para una prueba de esto, véase L. Katz, *J. Chem. Educ.*, **38**, 375 (1961).

El principio de Le Châtelier se enuncia a menudo del modo siguiente: En un sistema en equilibrio, un cambio en una de las variables que determina el equilibrio desplazará el equilibrio en la dirección que contrarreste el cambio en esa variable. El ejemplo que acaba de darse muestra que este enunciado es *falso*. Un cambio en una variable puede o no desplazar el equilibrio en la dirección que contrarreste el cambio.

Algunos defensores de la formulación del “cambio contrarrestante” del principio de Le Châtelier afirman que si el principio se restringe a variables intensivas (como temperatura, presión y fracción molar) se vuelve válido. En el ejemplo de  $\text{NH}_3$  que se acaba de dar, aunque el equilibrio se desplaza para producir más  $\text{N}_2$  cuando se añade  $\text{N}_2$  con  $T$  y  $P$  constantes, este desplazamiento no disminuye la fracción molar de  $\text{N}_2$ . [Después de añadir  $\text{N}_2$  pero antes de que ocurra el desplazamiento, se tiene  $n(\text{N}_2) = 3.1$ ,  $n(\text{H}_2) = 1$ ,  $n(\text{NH}_3) = 1$ ,  $n_{\text{tot}} = 5.1$  y  $x(\text{N}_2) = 0.607843$ . Cuando el equilibrio se desplaza, se encuentra (problema 6.51)  $\xi = -0.0005438$ ,  $n(\text{N}_2) = 3.1 - \xi = 3.1005438$ ,  $n_{\text{tot}} = 5.1 - 2\xi = 5.1010876$  y  $x(\text{N}_2) = 0.607820 < 0.607843$ . Sin embargo, considere un sistema en equilibrio con  $n(\text{N}_2) = 2$  moles,  $n(\text{H}_2) = 4$  moles y  $n(\text{NH}_3) = 4$  moles. Aquí  $K_x = (0.4)^2 / 0.2(0.4)^3 = 12.5$ . Ahora suponga que se añaden 10 moles de  $\text{N}_2$  con  $T$  y  $P$  constantes para producir un sistema con  $n(\text{N}_2) = 12$  moles,  $x(\text{N}_2) = 0.6$ ,  $x(\text{H}_2) = 0.2 = x(\text{NH}_3)$  y  $Q_x = 8.33$ ... Cuando ocurre el desplazamiento hacia el nuevo equilibrio, se encuentra (problema 6.51)  $\xi = 0.12608$ ,  $n(\text{N}_2) = 11.8739$ ,  $n(\text{H}_2) = 3.62175$ ,  $n(\text{NH}_3) = 4.2522$ ,  $n_{\text{tot}} = 19.7478$  y  $x(\text{N}_2) = 0.6013 > 0.6$ . Así, la adición de  $\text{N}_2$  a este sistema con  $T$  y  $P$  constantes produce un desplazamiento que incrementa de manera adicional la variable intensiva  $x(\text{N}_2)$ . En consecuencia, el principio de Le Châtelier falla incluso cuando se restringe a variables intensivas. [Estas fallas se señalaron en K. Posthumus, *Rec. Trav. Chim.*, **52**, 25 (1933); **53**, 308 (1933).]

Si el enunciado de Le Châtelier “del cambio contrarrestante” se formula con cuidado y se restringe a cambios en variables intensivas provocados por cambios infinitesimales en el sistema y subsecuentes desplazamientos en el equilibrio, entonces resulta válido [véase J. de Heer, *J. Chem. Educ.*, **34**, 375 (1957); M. Hillert, *J. Phase Equilib.*, **16**, 403 (1995); Z.-K. Liu *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **121**, 167 (1996)], aunque los cambios en el mundo real son siempre finitos en vez de infinitesimales.

## Desplazamientos en sistemas con más de una reacción

Es complicado predecir el efecto de un cambio como un incremento de la presión isotérmica en un sistema con más de una reacción. Cada reacción en (6.47) tiene más moles de productos que de reactivos, y puede por tanto esperarse que un aumento de la presión isotérmica en un sistema con estas dos reacciones en equilibrio siempre desplace las reacciones (1) y (2) en (6.47) hacia la izquierda, el lado con menor número de moles. Así, cabría esperar que un aumento de presión isotérmica incrementa siempre el número de moles de vapor de agua presentes en el equilibrio. Sin embargo, la figura 6.11*b*) muestra que arriba de 10 bar, un incremento en  $P$  a 900 K reduce la cantidad de vapor de agua en equilibrio. (Advierta, sin embargo, de la figura 6.11*a*), que un incremento isotérmico en  $P$  siempre disminuye  $n_{\text{tot}}$ .)

Se encuentra (problema 6.52) que un aumento en  $P$  de 10 bar a 30 bar en 900 K desplaza la reacción (1) a la izquierda y la reacción (2) a la derecha, el lado con el número más grande de moles de gas. ¿Qué sucede con el razonamiento en la subsección “Cambio de presión isotérmico”, el cual predice un desplazamiento hacia el lado con el menor número de moles? La respuesta es que el razonamiento supuso que el sistema sólo tenía una reacción. Cuando están presentes dos reacciones con especies en común, ambas reacciones influyen entre sí y la situación es compleja, y no se analiza con facilidad con la sola consideración de la estequiometría de las reacciones. (Véase también el problema 6.46, donde se demuestra que el grado de avance de una reacción depende de la elección de la segunda reacción.) Sin embargo, puede probarse que sin importar cuántas reacciones ocurran en el sistema de gases ideales, un incremento en la presión isotérmica siempre produce un desplazamiento hacia el  $n_{\text{tot}}$  más pequeño y el  $V$  más pequeño.

Otros desplazamientos extraños en sistemas con varias reacciones (por ejemplo, una dilución que dé lugar a precipitación) se analizan en las referencias dadas en I. Nagypál *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **70**, 583 (1998).

## 6.7 RESUMEN

El potencial químico del gas  $i$  a la presión parcial  $P_i$  en una mezcla de gases ideales es  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)$ , donde  $\mu_i^\circ(T)$ , el potencial químico del estado estándar de  $i$ , es igual a  $G_{\text{m},i}^\circ(T)$ , la energía molar de Gibbs del gas puro  $i$  a  $P^\circ \equiv 1$  bar y  $T$ .

Para la reacción de gases ideales  $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$ , el uso de esta expresión para  $\mu_i$  en la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  lleva a  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ , donde  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  y la constante de equilibrio estándar  $K_p^\circ \equiv \prod_i (P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i}$  es una función sólo de  $T$ . La dependencia a la temperatura de la constante de equilibrio estándar está dada por  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ .

La composición de equilibrio de una mezcla de gas ideal a una  $T$  dada con un valor conocido de  $K_p^\circ$  se encuentra mediante la relación  $\Delta n_i = \nu_i \xi$  (donde  $\xi$  es el grado de avance desconocido de la reacción en equilibrio) para relacionar los moles en el equilibrio con los moles iniciales, y con ya sea  $P_i = x_i P = (n_i/n_{\text{tot}})P$  si  $P$  o  $P_i = n_i RT/V$  si se conoce  $V$  para expresar las presiones parciales en términos de los moles; luego se sustituyen las expresiones para las presiones parciales en la expresión de  $K_p^\circ$  (las cuales contienen sólo la incógnita  $\xi$ ).

Cuando se hace un cambio en un sistema en equilibrio de reacción, la dirección del desplazamiento necesaria para restaurar el equilibrio se encuentra al comparar los valores de  $Q_p^\circ$  y  $K_p^\circ$ . Si  $Q_p^\circ > K_p^\circ$ , entonces el equilibrio se desplaza hacia la izquierda; si  $Q_p^\circ < K_p^\circ$ , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

En este capítulo se vieron tipos de cálculos importantes de equilibrio de gases ideales, como:

- Cálculo de  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a partir de la composición de equilibrio observada.
- Cálculo de  $K_p^\circ$  a partir de  $\Delta G^\circ$  con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ .
- Cálculo de la composición de equilibrio a partir de  $K_p^\circ$  y la composición inicial para condiciones de  $T$  y  $P$  constantes o  $T$  y  $V$  constantes.
- Cálculo de  $K_p^\circ$  a  $T_2$  a partir de  $K_p^\circ$  a  $T_1$  con  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ .
- Cálculo de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para una reacción a partir de datos de  $K_p^\circ$  contra  $T$  con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  para obtener  $\Delta G^\circ$ ,  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$  para obtener  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  para obtener  $\Delta S^\circ$ .

## LECTURAS ADICIONALES

Denbigh, cap. 4; Zemansky y Dittman, cap. 15; de Heer, caps. 19 y 20.

## PROBLEMAS

### Sección 6.1

**6.1** Use  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ)$  para calcular  $\Delta G$  cuando la presión de 3.00 moles de un gas ideal puro se reduce isotérmicamente de 2.00 bar a 1.00 bar a 400 K.

**6.2** ¿Verdadero o falso? a) El potencial químico de un gas ideal  $i$  en una mezcla de gases ideales a temperatura  $T$  y presión parcial  $P_i$  es igual al potencial químico de un gas puro  $i$  a temperatura  $T$  y presión  $P_i$ . b)  $\mu$  de un gas ideal tiende a  $-\infty$  cuando  $P \rightarrow 0$  y tiende a  $+\infty$  cuando  $P \rightarrow \infty$ . c) La entropía de una mezcla de gases  $N_2$  y  $O_2$  (supuestos ideales) es igual a la suma de las entropías de los gases puros, cada uno a la misma temperatura y volumen que la mezcla.

### Sección 6.2

**6.3** Para la reacción en fase gaseosa  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ , las fracciones molares observadas para una cierta mezcla en equilibrio a 1 000 K y 1 767 torr son  $x_{SO_2} = 0.310$ ,  $x_{O_2} = 0.250$  y  $x_{SO_3} = 0.440$ . a) Encuentre  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 1 000 K, suponiendo gases ideales. b) Determine  $K_p$  a 1 000 K. c) Encuentre  $K_c^\circ$  a 1 000 K.

**6.4** Un experimentador pone 15.0 mmol de A y 18.0 mmol de B en un recipiente. El recipiente se calienta hasta 600 K, y se establece el equilibrio de la fase gaseosa  $A + B \rightleftharpoons 2C + 3D$ . Se encuentra que la mezcla en equilibrio tiene una presión de 1 085 torr y contiene 10.0 mmol de C. Determine  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 600 K, suponiendo gases ideales.

**6.5** Se vació un recipiente de 1 055 cm<sup>3</sup>, y se colocaron en él 0.01031 moles de NO y 0.00440 moles de Br<sub>2</sub>; se estableció el equilibrio  $2NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$  a 323.7 K y se midió una presión final de 231.2 torr. Encuentre  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 323.7 K, suponiendo gases ideales. (Sugerencia: Calcule  $n_{tot}$ .)

**6.6** La reacción  $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$  tiene  $K_p^\circ = 3 \times 10^{-6}$  a 4 000 K. Cierta mezcla de gases a 4 000 K tiene presiones parciales  $P_{N_2} = 720$  torr,  $P_N = 0.12$  torr y  $P_{He} = 320$  torr. ¿Se encuentra la mezcla en equilibrio químico? Si no, ¿la cantidad de N(g) aumentará o disminuirá cuando el sistema avance al equilibrio a 4 000 K en un volumen fijo?

**6.7** Deduzca la ecuación (6.27) que relaciona  $K_x$  con  $K_p^\circ$ .

**6.8** Evalúe  $\prod_{j=1}^4 j(j+1)$ .

**6.9** Con los datos del apéndice encuentre  $K_{p,298}^\circ$  para la reacción de gases ideales  $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ .

**6.10** ¿Verdadero o falso para reacciones de gases ideales? a)  $K_p^\circ$  siempre es adimensional. b)  $K_p$  siempre es adimensional. c)  $K_p$  nunca es adimensional. d)  $K_p^\circ$  para la reacción inversa es el negativo de  $K_p^\circ$  para la reacción directa. e)  $K_p^\circ$  para la reacción inversa es el recíproco de  $K_p^\circ$  para la reacción directa. f) Duplicar los coeficientes duplica  $K_p^\circ$ . g) Duplicar los coeficientes eleva al cuadrado a  $K_p^\circ$ . h)  $K_p^\circ$  para una reacción particular es una función de la temperatura, pero es independiente de la presión y de la composición inicial de la mezcla de reacción.

**6.11** ¿Verdadero o falso para reacciones de gases ideales? a) Si  $\Delta G_{300}^\circ$  para la reacción 1 es menor que  $\Delta G_{300}^\circ$  para la reacción 2, entonces  $K_{p,300}^\circ$  para la reacción 1 debe ser mayor que  $K_{p,300}^\circ$  para la reacción 2. b) Si  $\Delta G_{300}^\circ$  para la reacción 1 es mayor que  $\Delta G_{400}^\circ$  para la reacción 1, entonces  $K_{p,300}^\circ$  para la reacción 1 debe ser menor que  $K_{p,400}^\circ$  para la reacción 1.

### Sección 6.3

**6.12** Para la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ , las mediciones de la composición de las mezclas en equilibrio dan  $K_p^\circ = 0.144$  a 25.0°C

y  $K_p^\circ = 0.321$  a 35.0°C. Encuentre  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 25°C para esta reacción. Indique cualquier suposición que realice. No use los datos del apéndice.

**6.13** Para  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ , las constantes de equilibrio observadas (a partir de mediciones en las mezclas en el equilibrio a baja presión) contra  $T$  son

$K_p^\circ$	0.245	1.99	4.96	9.35
$T/K$	485	534	556	574

a) Sólo con estos datos, encuentre  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 534 K para esta reacción. b) Repita con 574 K.

**6.14** Para una reacción de gases ideales  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ , con los datos del apéndice estime  $K_p^\circ$  a 400 K; suponga que  $\Delta H^\circ$  es independiente de  $T$ .

**6.15** La reacción de gases ideales  $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$  a 600 K tiene  $\Delta H^\circ = 217.9$  kJ/mol,  $\Delta S^\circ = 242.5$  J/(mol K) y  $\Delta G^\circ = 72.4$  kJ/mol. Estime la temperatura a la cual  $K_p^\circ = 26$  en esta reacción. Enuncie las aproximaciones que realice.

**6.16** Para la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  en el intervalo de 298 a 900 K,

$$K_p^\circ = a(T/K)^b e^{-c/(T/K)}$$

donde  $a = 1.09 \times 10^{13}$ ,  $b = -1.304$  y  $c = 7\,307$ . a) Encuentre expresiones para  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta C_p^\circ$  como funciones de  $T$  para esta reacción. b) Calcule  $\Delta H^\circ$  a 300 K y a 600 K.

**6.17** Complete el trabajo de la parte b) del ejemplo 6.2 en la sección 6.3 del modo siguiente. Demuestre que si  $\Delta C_p^\circ$  se supone independiente de  $T$ , entonces

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ(T_1)}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ(T_1)}{R} \left( \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

Con esta ecuación y los datos del apéndice estime  $K_{p,600}^\circ$  para  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ .

**6.18** a) Al sustituir  $T_2$  por  $T$  y considerar  $T_1$  una temperatura fija, se escribe la ecuación aproximada (6.39) en la forma  $\ln K_p^\circ(T) \approx -\Delta H^\circ/RT + C$ , donde la constante  $C$  es igual a  $\ln K_p^\circ(T_1) + \Delta H^\circ/RT_1$ . Deduzca la siguiente ecuación exacta:

$$\ln K_p^\circ(T) = -\Delta H_1^\circ/RT + \Delta S_1^\circ/R$$

La deducción es muy corta. b) Con la ecuación obtenida en a) y la aproximación de que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de  $T$  deduzca la ecuación (6.39).

**6.19** a) Para  $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ , suponga comportamiento de gas ideal y encuentre, con los datos del apéndice y la expresión para  $\Delta H^\circ$  que se determinó en el ejemplo 5.6 en la sección 5.5, una expresión correspondiente a  $\ln K_p^\circ(T)$  válida de 300 a 1 500 K. b) Calcule  $K_p^\circ$  a 1 000 K para esta reacción.

**6.20** Considere la reacción de disociación de gas ideal  $A \rightleftharpoons 2B$ . Para A y B, se tiene  $C_{p,m,A}^\circ = a + bT + cT^2$  y  $C_{p,m,B}^\circ = e + fT + gT^2$ , donde  $a, b, c, e, f, g$  son constantes conocidas y estas ecuaciones son válidas en el intervalo de temperatura de  $T_1$  a  $T_2$ . Además, suponga que se conocen  $\Delta H_{T_1}^\circ$  y  $K_p^\circ(T_1)$ . Encuentre una expresión para  $\ln K_p^\circ(T)$  válida entre  $T_1$  y  $T_2$ .

**6.21** Demuestre que para una reacción de gases ideales

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

**6.22** Demuestre que para una reacción de gases ideales

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta n/\text{mol}}{P}$$

**6.23** ¿Verdadero o falso? a) Si  $\Delta H^\circ$  es positivo, entonces  $K_p^\circ$  debe aumentar cuando  $T$  se incrementa. b) En una reacción de gases ideales,  $\Delta H^\circ$  debe ser independiente de  $T$ .

## Sección 6.4

**6.24** Cierta mezcla de gases que se mantiene a  $395^\circ\text{C}$  tiene las siguientes presiones parciales iniciales:  $P(\text{Cl}_2) = 351.4$  torr;  $P(\text{CO}) = 342.0$  torr;  $P(\text{COCl}_2) = 0$ . En equilibrio, la presión total es  $439.5$  torr.  $V$  se mantiene constante. Determine  $K_p^\circ$  a  $395^\circ\text{C}$  para  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ . [ $\text{COCl}_2$  (fosgeno) se usó como gas venenoso en la Primera Guerra Mundial.]

**6.25** Suponga que se colocan  $1.00$  mol de  $\text{CO}_2$  y  $1.00$  mol de  $\text{COF}_2$  en un recipiente muy grande a  $25^\circ\text{C}$  y se añade un catalizador para la reacción en fase gaseosa  $2\text{COF}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CF}_4$ . Con los datos del apéndice determine las cantidades en el equilibrio.

**6.26** Para la reacción de gases ideales  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C} + 2\text{D}$ , se indica que  $\Delta G_{500}^\circ = 1250$  cal mol $^{-1}$ . a) Si se ponen  $1.000$  mol de A y  $1.000$  mol de B en un recipiente a  $500$  K y  $P$  se mantiene constante a  $1200$  torr, encuentre las cantidades en el equilibrio. b) Si se colocan  $1.000$  mol de A y  $2.000$  moles de B en un recipiente a  $500$  K y  $P$  se mantiene constante en  $1200$  torr, encuentre las cantidades en el equilibrio.

**6.27** Suponga que se colocan  $0.300$  mol de  $\text{H}_2$  y  $0.100$  mol de  $\text{D}_2$  en un recipiente de  $2.00$  L a  $25^\circ\text{C}$  junto con un catalizador para la reacción de intercambio de isótopos  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HD}(\text{g})$ , donde  $\text{D} \equiv {}^2\text{H}$  es deuterio. Con los datos del apéndice encuentre la composición de equilibrio.

**6.28** A  $400$  K,  $K_p^\circ = 36$  para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Encuentre las cantidades en el equilibrio de todas las especies si se ponen las siguientes cantidades en un recipiente de  $2.00$  L a  $400$  K, junto con un catalizador. a)  $0.100$  mol de  $\text{N}_2$  y  $0.300$  mol de  $\text{H}_2$ . (Sugerencia: Puede evitarse resolver una ecuación de cuarto grado en esta parte del problema.) b)  $0.200$  mol de  $\text{N}_2$ ,  $0.300$  mol de  $\text{H}_2$  y  $0.100$  mol de  $\text{NH}_3$ .

**6.29** Para la reacción en fase gaseosa  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , un sistema cerrado contiene en un principio  $4.50$  moles de  $\text{N}_2$ ,  $4.20$  moles de  $\text{H}_2$  y  $1.00$  mol de  $\text{NH}_3$ . Proporcione los valores máximo y mínimo posibles en equilibrio de las siguientes cantidades:  $\xi$ ;  $n_{\text{N}_2}$ ;  $n_{\text{H}_2}$ ;  $n_{\text{NH}_3}$ .

**6.30** a) Para la reacción de gases ideales  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  que alcanza el equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes, demuestre que  $K_p^\circ = [x_B^2/(1-x_B)](P/P^\circ)$ , donde  $x_B$  es la fracción molar en el equilibrio. b) Con el resultado de a) demuestre que  $x_B = \frac{1}{2}[(z^2 + 4z)^{1/2} - z]$ , donde  $z \equiv K_p^\circ P^\circ/P$ . c) Un sistema en un principio compuesto de  $0.200$  mol de  $\text{O}_2$  alcanza el equilibrio a  $5000$  K y  $1.50$  bar. Encuentre la fracción molar de equilibrio y los moles de  $\text{O}_2$  y  $\text{O}$ , dado que  $K_p^\circ = 49.3$  para  $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}(\text{g})$  a  $5000$  K. d) Encuentre las fracciones molares en el equilibrio de una mezcla en equilibrio de los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $2.00$  atm. Emplee los datos del apéndice.

**6.31** A  $727^\circ\text{C}$ ,  $K_p^\circ = 3.42$  para  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ . Si se colocan  $2.65$  mmol de  $\text{SO}_2$ ,  $3.10$  mmol de  $\text{O}_2$  y  $1.44$  mmol de  $\text{SO}_3$  en un recipiente vacío de  $185$  cm $^3$  mantenido a  $727^\circ\text{C}$ , encuentre las cantidades en el equilibrio de todas las especies y encuentre la presión de equilibrio.

**6.32** Para la reacción de gases ideales  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ , una mezcla con  $n_A = 1.000$  mol,  $n_B = 3.000$  mol y  $n_C = 2.000$  mol está en equilibrio a  $300$  K y  $1.000$  bar. Suponga que la presión se incrementa de manera isotérmica hasta  $2.000$  bar; determine las nuevas cantidades de equilibrio.

**6.33** Para la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , con datos del apéndice, determine  $K_p^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $500$  K. Suponga comportamiento de gas ideal e ignore la variación de temperatura en  $\Delta H^\circ$ . Si se empieza con  $\text{PCl}_5$  puro, calcule las fracciones molares en equilibrio de todas las especies a  $500$  K y  $1.00$  bar.

**6.34** A  $400$  K,  $K_p^\circ = 36$  para  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Determine  $K_p^\circ$  a  $400$  K para a)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  y b)  $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ .

**6.35** Dados los valores en fase gaseosa de  $\Delta_f G_{1000}^\circ$  correspondientes a  $84.31$  kcal/mol para *n*-pentano,  $83.64$  kcal/mol para isopentano y  $89.21$  kcal/mol para neopentano, encuentre las fracciones molares presentes en una mezcla en equilibrio de estos gases a  $1000$  K y  $0.50$  bar.

**6.36** Con datos de  $\Delta_f G^\circ$  en las tablas NIST-JANAF (sección 5.9) encuentre  $K_p^\circ$  a  $6000$  K para  $\text{N}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$ .

**6.37** Suponga que para cierta reacción de gases ideales, el error en  $\Delta G_{300}^\circ$  es  $2.5$  kJ/mol. ¿Qué error en  $K_p^\circ$  causa esto?

**6.38** En temperaturas elevadas, el vapor  $\text{I}_2$  está disociado de manera parcial en átomos I. Sea  $P^*$  la presión esperada de  $\text{I}_2$  calculada ignorando la disociación, y sea  $P$  la presión observada. Algunos valores de muestras de  $\text{I}_2$  son:

$T/\text{K}$	973	1073	1173	1274
$P^*/\text{atm}$	0.0576	0.0631	0.0684	0.0736
$P/\text{atm}$	0.0624	0.0750	0.0918	0.1122

a) Demuestre que las fracciones molares en equilibrio son  $x_1 = 2(P - P^*)/P$  y  $x_{\text{I}_2} = (2P^* - P)/P$ . b) Demuestre que  $K_p^\circ = 4(P - P^*)^2/(2P^* - P)P^\circ$ , donde  $P^\circ \equiv 1$  bar. c) Encuentre  $\Delta H^\circ$  para  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$  a  $1100$  K.

**6.39** Si  $K_p^{\text{bar}}$  y  $K_p^{\text{atm}}$  son los valores  $K_p^\circ$  con  $P^\circ \equiv 1$  bar y  $P^\circ \equiv 1$  atm, respectivamente, demuestre que  $K_p^{\text{bar}} = K_p^{\text{atm}} \times (1.01325)^{\Delta n/\text{mol}}$ .

**6.40** Para la reacción entre gases ideales  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , suponga que  $1$  mol de  $\text{N}_2$  y  $3$  moles de  $\text{H}_2$  están presentes en un principio en un sistema que se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes; no hay ningún otro gas presente al inicio. Sea  $x$  el número de moles de  $\text{N}_2$  que han reaccionado cuando se alcanza el equilibrio. ( $x = \xi_{\text{eq}}$ ) Demuestre que

$$x = 1 - [1 - s/(s+4)]^{1/2} \quad \text{donde } s \equiv (27K_p^\circ)^{1/2}P/P^\circ$$

**6.41** Cuando la reacción de gases ideales  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  alcanza el equilibrio, indique si cada una de las siguientes relaciones debe ser cierta o no (todas las cantidades son los valores en equilibrio). a)  $n_C + n_D = n_A + n_B$ ; b)  $P_C + P_D = P_A + P_B$ ; c)  $n_A = n_B$ ; d)  $n_C = n_A$ ; e)  $n_C = n_D$ ; f) si sólo A y B están presentes en un inicio, entonces  $n_C = n_A$ ; g) si sólo A y B están presentes en un inicio, entonces  $n_C = n_D$ ; h) si sólo A y B están presentes en un principio, entonces  $n_C + n_D = n_A + n_B$ ; i)  $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$  sin importar la composición inicial.

**6.42** Si en un sistema cerrado en fase gaseosa la totalidad de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  viene de la disociación de  $\text{NH}_3$  de acuerdo con  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ , ¿cuál de los siguientes enunciados es verdadero en cualquier momento durante la reacción? a)  $x_{\text{N}_2} = 3x_{\text{H}_2}$ ; b)  $3x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2}$ ; c) ni a) ni b) son necesariamente ciertos.

## Sección 6.5

**6.43** a) Configure la hoja de cálculo de la figura 6.9 y calcule la composición de equilibrio a 900 K de este sistema a 0.01, 0.1, 1.0, 10, 30, 100 y 1 000 bar. Con la hoja de cálculo grafique los resultados. b) Revise la hoja de cálculo de la figura 6.9 para calcular la composición de equilibrio a 1 200 K y 0.20 bar. Emplee las tablas NIST-JANAF (sección 5.9).

**6.44** En la hoja de cálculo de la figura 6.9 se usó el Solver para reducir en gran medida los errores fraccionarios de las constantes de equilibrio calculadas. Explique por qué el procedimiento alternativo de hacer que el solucionador haga muy pequeños los errores absolutos puede producir resultados muy inexactos en ciertas circunstancias.

**6.45** Para las reacciones (1) y (2) de (6.47) y la composición inicial de la figura 6.9, indique los valores mínimo y máximo posibles de  $\xi_1$  y  $\xi_2$ , y proporcione los números de moles mínimo y máximo posibles de cada especie. (Estas condiciones pueden añadirse como restricciones.)

**6.46** a) Para el cálculo a 0.01 bar de la figura 6.10, encuentre  $\xi_{eq}$  para las reacciones (1) y (2) en (6.47). b) Suponga que en vez de las reacciones (1) y (2), se describe el sistema mediante la reacción (1) y la reacción  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , que es la reacción (1) menos la reacción (2). Con esta elección, ¿cuál es  $\xi_{eq}$  para la reacción (1)?

**6.47** a) Para el aire hasta 4 000 K deben considerarse las reacciones  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$ ,  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$  y  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ . Suponga que alguien sugiere que deben incluirse las reacciones  $\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}$  y  $\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$ . Demuestre que todas estas reacciones pueden escribirse como combinación de las primeras tres reacciones y que por ello estas dos últimas reacciones no necesitan incluirse. b) Los valores de la tabla NIST-JANAF de  $\Delta_f G_{4000}^\circ$  para  $\text{N}(\text{g})$ ,  $\text{O}(\text{g})$  y  $\text{NO}(\text{g})$  son, respectivamente, 210.695, -13.270 y 40.132 kJ/mol. Con una hoja de cálculo (o Mathcad, Maple V o Mathematica) calcule la composición de aire seco a 4 000 K y 1 bar. Considere la composición inicial como 0.78 mol de  $\text{N}_2$ , 0.21 mol de  $\text{O}_2$  y 0.01 mol de Ar. Ignore la ionización de NO. c) Varíe la presión sobre el intervalo de 0.001 bar a 1 000 bar y grafique los resultados.

## Sección 6.6

**6.48** Para la reacción de gases ideales  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , indique si el equilibrio se desplaza hacia la derecha, izquierda o a ningún lado cuando se efectúa cada uno de los siguientes cambios en una mezcla en equilibrio a 25°C. Puede usar los datos del apéndice. a)  $T$  se reduce con  $P$  constante, b)  $V$  se reduce con  $T$  constante. c) Se separa un poco de  $\text{PCl}_5$  con  $T$  y  $V$  constantes. d) Se agrega  $\text{He}(\text{g})$  con  $T$  y  $V$  constantes. e) Se agrega  $\text{He}(\text{g})$  con  $T$  y  $P$  constantes.

**6.49** Suponga que la temperatura de una mezcla en equilibrio de gases ideales aumenta con volumen constante. ¿En qué condiciones el equilibrio se desplaza hacia la derecha? (Sugerencia: Use el resultado de un problema anterior en este capítulo.)

**6.50** a) Demuestre que

$$\left( \frac{\partial \ln Q_x}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}} = \frac{1}{Q_x} \left( \frac{\partial Q_x}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}} = \frac{\nu_j - x_j \Delta n / \text{mol}}{n_j}$$

donde  $Q_x \equiv \prod_i (x_i)^{\nu_i}$ . b) Con el resultado de la parte a) demuestre que la adición con  $T$  y  $P$  constantes de una pequeña cantidad de reactivo  $j$  a una mezcla en equilibrio de gases ideales desplazará el equilibrio para producir más  $j$  cuando se satisfagan las dos siguientes condiciones: 1) la especie  $j$  aparece en el lado de la ecuación de reacción

que tiene la mayor suma de los coeficientes; 2) la fracción molar en equilibrio  $x_j$  es mayor que  $\nu_j / (\Delta n / \text{mol})$ . c) Para la reacción  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , ¿cuándo la adición de  $\text{N}_2$  a una mezcla en equilibrio mantenida a  $T$  y  $P$  constantes desplazará el equilibrio para producir  $\text{N}_2$ ? Responda la misma pregunta con  $\text{H}_2$  y con  $\text{NH}_3$ . Suponga comportamiento ideal.

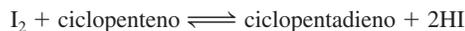
**6.51** Para la síntesis de amoníaco en fase gaseosa: a) Suponga que un sistema está en equilibrio con 3 moles de  $\text{N}_2$ , 1 mol de  $\text{H}_2$  y 1 mol de  $\text{NH}_3$ . Si se añaden 0.1 moles de  $\text{N}_2$  con  $T$  y  $P$  constantes, encuentre  $n(\text{N}_2)$  y  $x(\text{N}_2)$  en la nueva posición de equilibrio. (Puede utilizar Solver en una hoja de cálculo.) b) Suponga que el sistema está en equilibrio con 2 moles de  $\text{N}_2$ , 4 moles de  $\text{H}_2$  y 4 moles de  $\text{NH}_3$ . Si se añaden 10 moles de  $\text{N}_2$  con  $T$  y  $P$  constantes, encuentre  $n(\text{N}_2)$  y  $x(\text{N}_2)$  en la nueva posición de equilibrio.

**6.52** Para las reacciones (1) y (2) en (6.47), suponga que la presión a 900 K se incrementa de 10 bar a 30 bar. a) Explique por qué los cambios en los grados de avance son  $\Delta \xi_1 = \Delta n_{\text{CO}}$  y  $\Delta \xi_2 = \Delta n_{\text{CO}_2}$ . Con los resultados del problema 6.43 a) muestre que  $\Delta \xi_1 = -0.333$  mol,  $\Delta \xi_2 = 0.173$  mol,  $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta \xi_1 - 2\Delta \xi_2 = -0.013$  mol y  $\Delta n_{\text{tot}} = -0.320$  mol. Así, el aumento de presión desplaza a la reacción (2) al lado con el mayor número de moles de gas.

## General

**6.53** La síntesis de amoníaco a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  es una reacción exotérmica. Por tanto, el rendimiento de amoníaco en el equilibrio disminuye cuando  $T$  aumenta. Explique por qué la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos (proceso Haber) suele realizarse a la temperatura elevada de 800 K y no a una temperatura inferior. (Haber desarrolló el uso del  $\text{Cl}_2$  como gas venenoso en la Primera Guerra Mundial. Su esposa, química también, trató de disuadirlo de realizar este trabajo en vano. Después ella se suicidó.)

**6.54** Para la reacción en fase gaseosa



los valores medidos de  $K_p^\circ$  en el intervalo de 450 a 700 K se ajustan por medio de  $\log K_p^\circ = 7.55 - (4.83 \times 10^3)(K/T)$ . Calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta C_p^\circ$  para esta reacción a 500 K. Suponga gases ideales.

**6.55** Cierta reacción de disociación de gases ideales  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  tiene  $\Delta G_{1000}^\circ = 4\,000 \text{ J mol}^{-1}$ , lo cual produce  $K_p^\circ = 0.6$  a 1 000 K. Si se coloca la sustancia A pura en un recipiente a 1 000 K y 1 bar, y se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes, entonces A se disociará parcialmente y se producirá cierta cantidad de B. Alguien presenta el siguiente razonamiento. “La segunda ley de la termodinámica indica que un proceso en un sistema cerrado con  $T$  y  $P$  constantes que corresponda a  $\Delta G > 0$  está prohibido [ecuación (4.16)]. El cambio de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  es positivo. Por tanto, cualquier cantidad de disociación de A a B con  $T$  y  $P$  constantes corresponde a un aumento en  $G$  y está prohibido. En consecuencia, el gas A mantenido a 1 000 K y 1 bar no se disociará para producir B.” Indique la falsedad en este argumento.

**6.56** Una reacción de una mezcla de gases ideales se encuentra en un baño a temperatura constante. Indique si alguna de las siguientes acciones cambia el valor de  $K_p^\circ$ . a) Adición de un reactivo. b) Adición de un gas inerte. c) Cambio en la presión para una reacción con  $\Delta n \neq 0$ . d) Cambio en la temperatura del baño.

**6.57** Suponga que se tiene una mezcla de gases ideales que reaccionan de acuerdo con  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$ . La mezcla se mantiene a  $T$  constante y una presión (total) constante de 1 bar. Considere que reacciona un mol de A. a) ¿El  $\Delta H$  observado por mol de reacción en

la mezcla es igual a  $\Delta H^\circ$  para la reacción? b) ¿El  $\Delta S$  observado por mol de reacción es igual a  $\Delta S^\circ$ ? c) ¿Es el  $\Delta G$  por mol observado de la reacción igual a  $\Delta G^\circ$ ?

**6.58** Suponga que se elige la presión estándar como 1 000 torr en vez de 1 bar. Con esta definición, ¿cuáles serían los valores de  $K_p$  y  $K_p^\circ$  a 25°C para  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ? Emplee los datos del apéndice.

**6.59** Para la reacción  $\text{cis-EtHC}=\text{CHPr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{trans-EtHC}=\text{CHPr}(\text{g})$  (donde Et es  $\text{C}_2\text{H}_5$  y Pr es  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\Delta H_{300}^\circ = -0.9$  kcal/mol,  $\Delta S_{300}^\circ = 0.6$  cal/(mol K) y  $\Delta C_{p,300}^\circ = 0$ . [K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 504 (1967).] Suponga que  $\Delta C_p^\circ = 0$  para todas las temperaturas arriba de 300 K de manera que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  permanecen constantes cuando  $T$  aumenta. a) ¿Qué isómero aumenta su cantidad de equilibrio cuando aumenta  $T$ ? b) En el límite de  $T$  muy elevada, ¿qué isómero está presente en mayor cantidad? c) Indique cualquier contradicción manifiesta entre las respuestas a) y b). d) Para esta reacción, indique si cada una de estas cantidades aumenta o disminuye cuando  $T$  crece:  $\Delta G^\circ$ ,  $K_p^\circ$  y  $\Delta G^\circ/T$ . e) ¿Es posible que  $\Delta G^\circ$  de una reacción aumente con  $T$  mientras al mismo tiempo  $K_p^\circ$  aumenta también con  $T$ ?

**6.60** Dados los puntos de los datos  $(x_i, y_i)$ , donde  $i = 1, \dots, n$ , se desea determinar la pendiente  $m$  y la ordenada al origen  $b$  de la línea recta  $y = mx + b$  que se ajuste mejor a los datos. Se supone que 1) no hay error significativo en los valores  $x_i$ ; 2) las mediciones  $y_i$  tienen cada una en esencia la misma precisión relativa, y 3) los errores en los valores de  $y_i$  se distribuyen aleatoriamente de acuerdo con la ley de distribución normal. Con estas suposiciones puede mostrarse que los mejores valores de  $m$  y  $b$  se encuentran al reducir al mínimo la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores  $y_i$  experimentales respecto de los valores  $y$  calculados. Demuestre que al minimizar de  $\sum_i (y_i - mx_i - b)^2$  (al establecer en cero  $\partial/\partial m$  y  $\partial/\partial b$  de la suma) lleva a  $mD = n \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i$  y  $bD = \sum_i x_i^2 \times \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i$ , donde  $D \equiv n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2$ . La condición 1) suele cumplirse en fisicoquímica porque las  $x_i$  son como recíprocos de temperatura o tiempo, y estas cantidades se miden sin dificultad con exactitud. Sin embargo, la condición 2) a menudo no se cumple porque los valores  $y_i$  son semejantes a  $\ln K_p^\circ$ , en tanto que son los valores de  $K_p^\circ$  los que se han medido y los que tienen la misma precisión. Por tanto, no confíe mucho en las cantidades calculadas por mínimos cuadrados.

**6.61** Considere que la reacción de gases ideales  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  se realiza con  $T$  y  $P$  constantes,  $T = 500$  K y  $P = 4$  bar, y con las composiciones iniciales  $n_{\text{N}_2} = 1$  mol,  $n_{\text{H}_2} = 3$  mol,  $n_{\text{NH}_3} = 0$ . a) Exprese las fracciones molares en términos del grado de avance de la reacción  $\xi$ . b) Con el enunciado escrito en cursivas al final de la sección 6.1 y la ecuación (6.4) para  $\mu_i$ , exprese  $G$  y  $H$  de la mezcla de la reacción en términos de  $\mu_i^\circ$ ,  $\xi$ ,  $P$ ,  $T$  y las  $H_{m,i}^\circ$ . c) Los valores convencionales de  $G_{m,i}^\circ = \mu_i^\circ$  (sección 5.8) a 500 K son  $-97.46$  kJ/mol para  $\text{N}_2$ ,  $-66.99$  kJ/mol para  $\text{H}_2$  y  $-144.37$  kJ/mol para  $\text{NH}_3$ . Los valores convencionales de  $H_{m,i}^\circ$  (sección 5.4) a 500 K son 5.91 kJ/mol para  $\text{N}_2$ , 5.88 kJ/mol para  $\text{H}_2$  y  $-38.09$  kJ/mol para  $\text{NH}_3$ . Calcule  $G$  y  $H$  de la mezcla de la reacción para valores de  $\xi$  de 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. Después, con  $G = H - TS$ , calcule  $TS$ . Verifique sus resultados contra la figura 6.8. La parte c) es mucho más divertida si se hace en una computadora o en una calculadora programable.

**6.62** Proporcione un ejemplo específico de una reacción de gas ideal para la cual a) la posición de equilibrio sea independiente de la presión y b) la posición de equilibrio sea independiente de la temperatura.

**6.63** a) Dé un ejemplo específico de una mezcla con reacción en fase gaseosa para la cual la fracción molar de uno de los reactivos aumente cuando la reacción avance un poco hacia la derecha. Si no puede encontrar un ejemplo, vea la parte b) de este problema. b) Para una reacción de una mezcla que contiene sólo gases que participan en la misma, muestre, con  $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$  y  $dn_i = v_i d\xi$  [ecuación (4.97)], que el cambio infinitesimal  $dx_i$  en la fracción molar del gas  $i$  debido a un cambio  $d\xi$  en el grado de avance de la reacción es  $dx_i = n_{\text{tot}}^{-1} [v_i - x_i(\Delta n/\text{mol})] d\xi$ .

**6.64** Rodolfo afirma que la ecuación  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$  muestra que el signo de  $\Delta H^\circ$  determina si  $K_p^\circ$  aumenta o disminuye cuando  $T$  se incrementa. Mimi afirma que la ecuación  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  y  $d \Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$  muestra que el signo de  $\Delta S^\circ$  determina si  $K_p^\circ$  aumenta o disminuye cuando  $T$  crece. ¿Quién tiene la razón? ¿Qué error cometió la otra persona?

**6.65** ¿Cuál de las siguientes cantidades nunca puede ser negativa? a)  $\Delta_f G^\circ$ ; b)  $K_p^\circ$ ; c)  $\Delta_f G^\circ$ ; d)  $\xi_{\text{eq}}$ .

**6.66** Cuando se pide considerar qué determina la magnitud de  $K_p^\circ$  a alta temperatura en una reacción de gases ideales para las cuales  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son cada una de magnitud significativa y cada una cambia sólo de manera lenta con  $T$  (salvo a  $T$  muy baja, donde  $\Delta S^\circ \rightarrow 0$ ), Joel afirma que la ecuación de van't Hoff  $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$  muestra que si  $\Delta H^\circ$  es positivo,  $\ln K_p^\circ$  y  $K_p^\circ$  aumentan continuamente cuando  $T$  se incrementa y por ello  $K_p^\circ$  debe finalmente volverse muy grande con  $T$  lo bastante elevada; de igual manera, si  $\Delta H^\circ$  es negativo,  $K_p^\circ$  debe a la larga volverse muy pequeño con  $T$  lo bastante elevada. Así, Joel concluye que  $\Delta H^\circ$  determina la magnitud de  $K_p^\circ$  a alta temperatura. Clementina señala que con una  $T$  lo bastante elevada, el valor absoluto del término  $T \Delta S^\circ$  en la relación  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  se vuelve mucho más grande que el valor absoluto del término  $\Delta H^\circ$ , por lo que, con  $T$  lo bastante elevada,  $\Delta G^\circ$  es más o menos igual a  $-T \Delta S^\circ$ . Así, el valor de  $\Delta G^\circ$  a  $T$  elevada se determina en gran parte por el valor de  $\Delta S^\circ$ . Como  $K_p^\circ$  se encuentra de  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ , el valor de  $K_p^\circ$  a  $T$  elevada se determina sobre todo por  $\Delta S^\circ$ . ¿Cuál estudiante tiene la razón y que error cometió el otro estudiante?

**6.67** ¿Verdadero o falso? a) Si  $\Delta G^\circ > 0$ , entonces no se forma ninguna cantidad de productos cuando la reacción se realiza a  $T$  y  $P$  constantes en un sistema cerrado capaz de realizar sólo trabajo  $P$ - $V$ . b) En cualquier sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$ ,  $G$  siempre se reduce a un mínimo en el equilibrio. c) Si la presión parcial  $P_i$  aumenta en una mezcla de gases ideales mantenida a  $T$  constante, entonces  $\mu_i$  aumenta en la mezcla. d) La adición de un gas reactivo a la reacción de una mezcla de gases ideales siempre desplaza el equilibrio de modo que se consuma parte del gas añadido. e)  $S$  de un sistema cerrado siempre se maximiza en el equilibrio. f) Es posible que la entropía de un sistema cerrado disminuya de manera sustancial en un proceso irreversible. g)  $\prod_{i=1}^n ca_i = c^n \prod_{i=1}^n a_i$ . h) La posición en el equilibrio de una reacción de gases ideales siempre es independiente de la presión. i)  $\Delta G^\circ$  para una reacción de gas ideal es una función de la presión. j)  $\Delta G^\circ$  para una reacción de gas ideal es una función de la temperatura. k) Para una reacción de gases ideales con  $\Delta n \neq 0$ , el cambio en la presión de estado normal de 1 atm a 1 bar cambió el valor de  $K_p^\circ$ , pero no cambió el valor de  $K_p$ . l) Para una reacción de gases ideales a temperatura  $T$ ,  $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$ . m) El potencial químico  $\mu_i$  de la sustancia  $i$  en una fase es una función de  $T$ ,  $P$  y  $x_i$ , pero siempre es independiente de las fracciones molares  $x_{j \neq i}$ . n) El potencial químico  $\mu_i$  del componente  $i$  de una mezcla de gases ideales es una función de  $T$ ,  $P$  y  $x_i$ , pero siempre es independiente de las fracciones molares  $x_{j \neq i}$ .

## PROBLEMAS DE REPASO

**R6.1** Para cierta reacción de gases ideales,  $K_p^\circ$  es 0.84 a 298 K y 0.125 a 315 K. Encuentre  $\Delta H_{298}^\circ$  y  $\Delta S_{298}^\circ$  para esta reacción, e indique cualquier aproximación que realice.

**R6.2** Encuentre expresiones para cada uno de los incisos siguientes en términos de cantidades medidas con facilidad: *a)*  $(\partial S/\partial T)_P$ ; *b)*  $(\partial G/\partial P)_T$ ; *c)*  $(\partial H/\partial T)_P$ ; *d)*  $(\partial G/\partial T)_P$ ; *e)*  $(\partial S/\partial P)_T$ ; *f)*  $(\partial H/\partial P)_T$ .

**R6.3** Escriba la ecuación que define el potencial químico de la sustancia *i* *a)* en un sistema de una fase y *b)* en la fase  $\beta$  de un sistema de varias fases.

**R6.4** La entalpía estándar de combustión de propano-1-ol (1 propanol) líquido en  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 298 K es  $-2\,021.3$  kJ/mol. Determine  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta_f U_{298}^\circ$  de esta sustancia.

**R6.5** La composición en el equilibrio de una reacción de gases ideales *a)* nunca depende de la presión; *b)* depende siempre de la presión; *c)* depende de la presión en algunas reacciones y es independiente de la presión en algunas reacciones. Si su respuesta es *c)*, señale qué determina si la composición en el equilibrio depende de  $P$ .

**R6.6** Si se pone 0.100 mol de  $\text{NO}_2(g)$  en un recipiente mantenido a  $25^\circ\text{C}$  y se establece el equilibrio  $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$ , encuentre con los datos del apéndice, la composición en el equilibrio *a)* si  $V$  se mantiene fijo en 3.00 L y *b)* si  $P$  se mantiene fijo a 1.25 bar.

**R6.7** ¿Verdadero o falso? *a)* Si se agrega un reactivo a una reacción de gases ideales que está en equilibrio, el equilibrio siempre debe desplazarse para consumir un poco del reactivo añadido. *b)* Si se añade un reactivo a una reacción de gases ideales que está en equilibrio, el equilibrio siempre debe desplazarse de modo que se reduzca la fracción molar del reactivo añadido. *c)* El potencial químico de una sustancia pura es igual a su energía de Gibbs molar.

**R6.8** Indique cuál de cada uno de los siguientes pares de sustancias tiene el potencial químico inferior. En todos los casos, la temperatura y presión de las dos sustancias es la misma. En algunos casos, los potenciales químicos pueden ser iguales. *a)* Sacarosa sólida y sacarosa en una solución acuosa sobresaturada de sacarosa. *b)* Sacarosa sólida y sacarosa en una solución acuosa saturada de sacarosa. *c)* Agua líquida a  $120^\circ\text{C}$  y 1 atm o vapor de agua a  $120^\circ\text{C}$  y 1 atm.

**R6.9** Proporcione las unidades del SI de cada una de las siguientes cantidades: *a)*  $A$ ; *b)*  $G_m$ ; *c)*  $K_p^\circ$ ; *d)*  $\Delta_f H^\circ$ ; *e)*  $\Delta_f S^\circ$ ; *f)*  $\mu_i$ .

**R6.10** Para el congelamiento de 1.00 mol de agua a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm, encuentre  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ , y  $\Delta G$ . Las densidades del hielo y agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm son  $0.917$  g/cm<sup>3</sup> para el primero y  $1.000$  g/cm<sup>3</sup> para la segunda. Los calores específicos son  $4.19$  J/(g K) para agua líquida, casi independiente de  $T$ , y  $2.11$  J/(g K) para hielo a  $0^\circ\text{C}$ . El calor de fusión del hielo es  $333.6$  J/g.

**R6.11** Sustituya cada signo de interrogación en los siguientes enunciados con una o más palabras de manera que se produzca un enunciado verdadero. *a)* En un sistema cerrado sólo con trabajo  $P$ - $V$  que se mantiene a  $T$  constante, la energía de Gibbs alcanza un  $T$  en equilibrio material. *b)* Para un sistema  $T$ , la entropía nunca puede  $T$ . *c)* La entropía de  $T$  es  $T$  en el equilibrio. *d)* El que la constante de equilibrio de una reacción de gases ideales aumente o disminuya cuando  $T$  aumenta se determina mediante el signo de  $T$ .

**R6.12** Para sólidos no metálicos a muy baja  $T$ ,  $C_{p,m}$  es proporcional a  $T^3$ . Si  $C_{p,m}^\circ$  es  $0.54$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> a 6.0 K para cierta sustancia, encuentre la entropía molar estándar convencional de esa sustancia a 4.0 K.

**R6.13** *a)* Escriba la expresión para el potencial químico de un componente de una mezcla de gases ideales. *b)* Escriba la expresión encontrada en el capítulo 4 como la condición de equilibrio para la reacción  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ . *c)* Sustituya la expresión en *a)* en la condición de equilibrio en *b)* y deduzca la relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $K_p^\circ$  para una reacción de gases ideales.

**R6.14** *a)* Escriba el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley. *b)* Dé el enunciado de Nernst-Simon de la tercera ley.

**R6.15** Para una sustancia que es líquida a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar, y que sólo tiene una forma sólida, grafique la entropía molar estándar convencional contra la temperatura de 0 K a 298 K.

**R6.16** Para cada uno de los siguientes sistemas, escriba la(s) condición(es) de equilibrio en términos de potenciales químicos. *a)* Sacarosa sólida en equilibrio con una solución acuosa de sacarosa y KCl. *b)* Un sistema con el equilibrio  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ .

**R6.17** Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta H_{360}^\circ$  para la reacción  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ , y señale cualquier aproximación que haga. (No suponga que  $\Delta H^\circ$  es independiente de  $T$ .)

# Equilibrios de fase de un componente y superficies

Los tipos de equilibrio material son equilibrio químico y de fases (sección 4.1). Se estudió el equilibrio químico en gases ideales en el capítulo 6. Ahora se iniciará el estudio de equilibrio de fases. La condición de equilibrio de fases (4.88) y (4.91) es que para cada especie, el potencial químico para esa especie debe ser el mismo en todas las fases en las cuales la especie esté presente.

Los principales temas del capítulo 7 son la regla de las fases, el equilibrio de fases para un componente y superficies. La sección 7.1 deduce la regla de las fases, la cual indica cuántas variables intensivas se necesitan para especificar el estado termodinámico de un sistema aparte de la especificación del tamaño de las fases. Las secciones 7.2 a 7.5 se restringen a sistemas con un componente y se analizan los diagramas de fase para este tipo de sistemas. Un diagrama de fase de un componente muestra la región de temperaturas y presión en la cual cada una de las diversas fases de una sustancia es estable. Como la condición de equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes es la reducción al mínimo de energía de Gibbs  $G$ , la fase más estable de una sustancia pura con una  $T$  y  $P$  dadas es la fase con el valor más bajo de  $G_m = \mu$ . (Recuerde que para una sustancia pura,  $G_m = \mu$ .) La sección 7.2 se ocupa de las características típicas de diagramas de fases de un componente y la sección 7.3 deduce la ecuación de Clapeyron, la cual da las pendientes de las líneas de equilibrio de fase sobre un diagrama de fases de una componente de  $P$  contra  $T$ . Las secciones 7.4 y 7.5 abordan tipos especiales de transiciones de fase (sólido-sólido y de orden superior).

El equilibrio de fase y las transiciones de fase ocurren de manera muy amplia en el mundo que nos rodea, desde la ebullición del agua en una tetera hasta la fusión de los glaciares árticos. El ciclo del agua de evaporación, condensación para formar nubes y lluvia desempeña un papel clave en la ecología del planeta. También son numerosas las aplicaciones de laboratorio industriales de cambio de fase, con procesos como destilación, precipitación, cristalización y adsorción de gases sobre la superficie de catalizadores sólidos. Se cree que el universo se sometió a transiciones de base en su historia temprana cuando se expandió y enfrió después de la Gran Explosión o Big Bang (M. J. Rees, *Before the Beginning*, Perseus, 1998, p. 205), y algunos físicos especulan que la Gran Explosión que dio origen al universo fue una transición de fase producida por fluctuaciones aleatorias en un vacío cuántico que ya existía (A. H. Guth, *The Inflationary Universe*, Perseus, 1997, pp. 12-14 y cap. 17).

## SUMARIO

- 7.1 La regla de las fases
- 7.2 Equilibrio de fases para un componente
- 7.3 La ecuación de Clapeyron
- 7.4 Transiciones de fase sólido-sólido
- 7.5 Transiciones de fase de orden superior
- 7.6 Superficies y nanopartículas
- 7.7 La región de interfase
- 7.8 Interfases curvas
- 7.9 Coloides
- 7.10 Resumen

## 7.1 LA REGLA DE LAS FASES

Recuerde de la sección 1.2 que una **fase** es una parte homogénea de un sistema. Un sistema puede tener varias fases sólidas y varias fases líquidas, aunque suele tener cuando mucho una fase gaseosa. (Para sistemas de más de una fase gaseosa, vea la sección 12.7.) En las secciones 7.2 a 7.5 se considerará el equilibrio de fases en sistemas que tienen sólo un componente. Antes de abordar los sistemas de un componente, se desea responder la pregunta general sobre cuántas variables independientes se necesitan para definir el estado de equilibrio de un sistema multifásico y multicomponente.

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

Para describir el estado de equilibrio de un sistema con varias fases y varias especies químicas es posible especificar la cantidad de moles de cada especie en cada fase, y la temperatura y presión,  $T$  y  $P$ . En tanto no haya paredes rígidas o adiabáticas que separen las fases,  $T$  y  $P$  son las mismas en todas las fases en equilibrio. Sin embargo, especificar las moles no es lo que debe hacerse, pues la masa de cada fase del sistema no es de interés real. La masa o tamaño de cada fase no afecta la posición de equilibrio de fases, porque ésta se determina mediante la igualdad de potenciales químicos, los cuales son de variantes intensivas. (Por ejemplo, en un sistema de dos fases consistentes en una solución acuosa de NaCl y NaCl sólido con  $T$  y  $P$  constantes, la concentración de equilibrio de NaCl disuelta en la solución saturada es independiente de la masa de cada fase.) Por tanto, se tratará con las fracciones molares de cada especie de cada fase, en vez de las moles totales. La fracción molar de la especie  $j$  en la fase  $\alpha$  es  $x_j^\alpha \equiv n_j^\alpha / n_{\text{tot}}^\alpha$ , donde  $n_j^\alpha$  es el número de moles de la sustancia  $j$  en la fase  $\alpha$  y  $n_{\text{tot}}^\alpha$  es el número total de moles de todas las sustancias ( $j$  inclusive) en la fase  $\alpha$ .

El número de **grados de libertad** (o *varianza*)  $f$  de un sistema en equilibrio se define como el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar su estado intensivo. La especificación del **estado intensivo** de un sistema significa la especificación de su estado termodinámico salvo los tamaños de las fases. Para describir el estado intensivo de equilibrio se especifican las variables intensivas  $P$ ,  $T$  y las fracciones molares en cada una de las fases. Como se verá, no todas estas variables son independientes.

En un principio se parte de dos suposiciones, que se eliminarán después: 1) No ocurren reacciones químicas. 2) Toda especie química está presente en cada fase.

Considere que el número de diferentes especies químicas en el sistema se denota mediante  $c$ , y sea  $p$  el número de fases presente. De acuerdo con la suposición 2, hay  $c$  especies químicas en cada fase y en consecuencia un total de  $pc$  fracciones molares. Al añadir  $T$  y  $P$ , se tiene

$$pc + 2 \quad (7.1)$$

variables intensivas para describir el estado intensivo del sistema en equilibrio. Sin embargo, no todas estas  $pc + 2$  variables son independientes; existen relaciones entre ellas. En primer lugar, la suma de fracciones molares en cada fase debe ser 1:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \cdots + x_c^\alpha = 1 \quad (7.2)$$

donde  $x_1^\alpha$  es la fracción molar de la especie 1 en la fase  $\alpha$ , etc. Hay una ecuación similar a (7.2) para cada fase, y en consecuencia hay  $p$  de estas ecuaciones. Se despeja  $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ , de estas ecuaciones y se elimina así  $p$  de las variables intensivas.

Además de las relaciones (7.2) hay condiciones para el equilibrio. Ya se usaron las condiciones para el equilibrio térmico y mecánico tomando la misma  $T$  y la misma  $P$  para cada fase. En equilibrio material, las siguientes condiciones de equilibrio de fases [ecuación (4.88)] se cumplen para los potenciales químicos:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \cdots \quad (7.3)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \cdots \quad (7.4)$$

$$\dots\dots\dots \quad (7.5)$$

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \cdots \quad (7.6)$$

Como hay  $p$  fases, (7.3) contiene  $p - 1$  signos de igualdad y  $p - 1$  ecuaciones independientes. Puesto que hay  $c$  diferentes especies químicas, hay un total de  $c(p - 1)$  signos de igualdad en el conjunto de ecuaciones (7.3) a (7.6). Así, se tienen  $c(p - 1)$  relaciones independientes entre potenciales químicos. Cada potencial químico es una función de  $T$ ,  $P$  y la composición de la fase (sección 4.6); por ejemplo,  $\mu_1^\alpha = \mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha, \dots, x_c^\alpha)$ . En consecuencia, las ecuaciones (7.3) a (7.6)  $c(p - 1)$  proporcionan  $c(p - 1)$  relaciones simultáneas entre  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares, las cuales se resuelven para  $c(p - 1)$  de estas variables, lo que elimina  $c(p - 1)$  variables intensivas.

Se empezó con  $pc + 2$  variables intensivas en (7.1). Se eliminaron  $p$  de ellas con (7.2) y  $c(p - 1)$  de ellas con (7.3) a (7.6). Por tanto, el número de variables intensivas independientes (el cual, por definición, es el número de grados de libertad  $f$ ) es

$$f = pc + 2 - p - c(p - 1)$$

$$f = c - p + 2 \quad \text{sin reacciones} \quad (7.7)$$

La ecuación (7.7) es la **regla de las fases**, deducida por primera vez por Gibbs.

Ahora se eliminará la suposición 2 y se permitirá la posibilidad de que una o más especies químicas esté ausente de una o más fases. Un ejemplo es una solución salina acuosa saturada en contacto con sal sólida pura. Si la especie  $i$  está ausente de la fase  $\delta$ , el número de variables intensivas se reduce en 1, pues  $x_i^\delta$  es idénticamente cero y no es una variable. Sin embargo, el número de relaciones entre las variables intensivas también se reduce en 1, pues se elimina  $\mu_i^\delta$  del conjunto de ecuaciones (7.3) a (7.6). Recuerde que cuando la sustancia  $i$  está ausente de la fase  $\delta$ ,  $\mu_i^\delta$  no necesita ser igual al potencial químico de  $i$  en las otras fases [ecuación (4.91)]. Por tanto, la regla de fases (7.7) se cumple aunque algunas especies no aparezcan en cada fase.

## EJEMPLO 7.1 La regla de las fases

Determine  $f$  para un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una solución acuosa de sacarosa.

El sistema tiene dos especies químicas (agua y sacarosa), por lo que  $c = 2$ . El sistema tiene dos fases (la solución saturada y la sacarosa sólida), por lo que  $p = 2$ . En consecuencia,

$$f = c - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Dos grados de libertad tiene sentido, pues, una vez que se especifican  $T$  y  $P$ , queda fija la fracción molar (o concentración) de equilibrio de sacarosa en la solución saturada.

### Ejercicio

Encuentre  $f$  para un sistema consistente en una solución líquida de metanol y etanol en equilibrio con una mezcla de vapor de metanol y etanol. Dé una elección razonable para las variables intensivas independientes. (*Respuesta:* 2;  $T$  y la fracción molar de etanol en fase líquida.)

Una vez especificados los  $f$  grados de libertad, entonces cualquier científico puede preparar el sistema y obtener el mismo valor para la propiedad intensiva medida de cada fase del sistema que cualquier otro científico obtendría. Así, una vez especificadas la temperatura y presión de una solución de sacarosa saturada acuosa, entonces la densidad, índice de refracción, expansividad térmica, molaridad y capacidad calorífica específica de la solución quedan especificadas, pero no así el volumen de la solución.

Un error que a veces cometen los estudiantes es considerar una especie química en dos fases como si contribuyera 2 a  $c$ . Por ejemplo, consideran la sacarosa( $s$ ) y la sacarosa( $ac$ ) como dos especies químicas. A partir de la deducción de la regla de las fases, es claro que una especie química presente en varias fases contribuye sólo con 1 a  $c$ , el número presente de especies químicas.

### La regla de las fases en sistemas con reacciones

Se descarta la suposición 1 y se supone que pueden ocurrir reacciones químicas. Para cada reacción química independiente, hay una condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  [ecuación (4.98)], donde las  $\mu_i$  y  $\nu_i$  son los potenciales químicos y los coeficientes estequiométricos de las especies reactivas. Cada reacción química independiente proporciona una relación entre los potenciales químicos y, al igual que las relaciones (7.3) a (7.6), es posible utilizar cada una de tales relaciones para eliminar una variable de  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares. Si el número de reacciones químicas independientes es  $r$ , entonces el número de variables intensivas independientes se reduce en  $r$  y la regla de fases (7.7) se convierte en

$$f = c - p + 2 - r \quad (7.8)$$

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

Por reacciones químicas independientes se quiere decir que ninguna reacción puede escribirse como una combinación de las otras (sección 6.5).

Además de las relaciones de equilibrio químico, quizá haya otras restricciones en las variables intensivas del sistema. Por ejemplo, suponga que se tiene un sistema de fase gaseosa que contiene sólo  $\text{NH}_3$ ; entonces se agrega un catalizador para establecer el equilibrio  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ; además, se evita introducir  $\text{N}_2$  o  $\text{H}_2$  del exterior. Como la totalidad de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  proviene de la disociación de  $\text{NH}_3$ , se debe tener  $n_{\text{H}_2} = 3n_{\text{N}_2}$  y  $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$ . Esta condición estequiométrica es una relación adicional entre las variables intensivas, además de la relación de equilibrio  $2\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2}$ . En soluciones iónicas, la condición de neutralidad eléctrica proporciona una relación adicional así.

Si, además de las condiciones de equilibrio químico  $r$  de la forma  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ , hay  $a$  restricciones adicionales sobre las fracciones molares que surgen de condiciones estequiométricas y de electroneutralidad, entonces el número de grados de libertad  $f$  se reduce en  $a$  y la regla de fases (7.8) se vuelve

$$f = c - p + 2 - r - a \quad (7.9)^*$$

donde  $c$  es el número de especies químicas,  $p$  es el número de fases,  $r$  es el número de reacciones químicas independientes y  $a$  es el número de restricciones adicionales.

La forma simple (7.7) se conserva para la regla de las fases al definir el número de **componentes independientes**  $c_{\text{ind}}$  como

$$c_{\text{ind}} \equiv c - r - a \quad (7.10)$$

La ecuación (7.9) se lee entonces

$$f = c_{\text{ind}} - p + 2 \quad (7.11)^*$$

Muchos libros denominan  $c_{\text{ind}}$  simplemente el número de componentes.

## EJEMPLO 7.2 La regla de las fases

Para una solución acuosa del ácido débil HCN, escriba las condiciones de equilibrio químico y determine  $f$  y  $c_{\text{ind}}$ .

El sistema tiene las cinco especies químicas  $\text{H}_2\text{O}$ , HCN,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{CN}^-$ , por lo que  $c = 5$ . Las dos reacciones químicas independientes  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  y  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$  dan dos condiciones de equilibrio:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{OH}^-}$  y  $\mu_{\text{HCN}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{CN}^-}$ . El sistema tiene  $r = 2$ . Además, hay una condición de electroneutralidad  $n_{\text{H}^+} = n_{\text{CN}^-} + n_{\text{OH}^-}$ ; la división entre  $n_{\text{tot}}$  da la relación de la fracción molar  $x_{\text{H}^+} = x_{\text{CN}^-} + x_{\text{OH}^-}$ . (Véase también el problema 7.6.) Así,  $a = 1$ . La regla de las fases (7.9) produce

$$f = c - p + 2 - r - a = 5 - 1 + 2 - 2 - 1 = 3$$

$$c_{\text{ind}} = c - r - a = 5 - 2 - 1 = 2$$

El resultado  $f = 3$  tiene sentido, pues, una vez especificadas las tres variables intensivas  $T$ ,  $P$  y la fracción molar de HCN, todas las restantes fracciones molares se calculan con las constantes de equilibrio de disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  y HCN. Lo más conveniente es considerar  $\text{H}_2\text{O}$  y HCN como las dos componentes independientes.

### Ejercicio

Encuentre  $f$  y  $c_{\text{ind}}$  para a) una solución acuosa de HCN y KCN; b) una solución acuosa de HCN y KCl, y c) una solución acuosa del ácido diprótico débil  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . [Respuestas: a) 4, 3; b) 4, 3; c) 3, 2.]

## EJEMPLO 7.3 La regla de las fases

Encuentre  $f$  en un sistema consistente en  $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$  y  $\text{CO}_2(g)$ , donde todo el CaO y el  $\text{CO}_2$  provienen de la reacción  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ .

Una fase es una parte homogénea de un sistema, y este sistema tiene tres fases:  $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$  y  $\text{CO}_2(g)$ . El sistema tiene tres especies químicas. Hay una condición de equilibrio químico,  $\mu_{\text{CaCO}_3(s)} = \mu_{\text{CaO}(s)} + \mu_{\text{CO}_2(g)}$ , por lo que  $r = 1$ . ¿Existen restricciones adicionales sobre las fracciones molares? Es cierto que el número de moles de  $\text{CaO}(s)$  debe ser igual al número de moles de  $\text{CO}_2$ :  $n_{\text{CaO}(s)} = n_{\text{CO}_2(g)}$ . Sin embargo, esta ecuación no puede convertirse en una relación de las fracciones molares en cada fase ni brinda una relación adicional entre variables intensivas. Por tanto,

$$c_{\text{ind}} = c - r - a = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$f = c_{\text{ind}} - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

El valor  $f = 1$  tiene sentido, pues, una vez que  $T$  se fija, la presión del gas  $\text{CO}_2$  en equilibrio con  $\text{CaCO}_3$  queda fija mediante la condición de equilibrio químico, y por ello  $P$  del sistema está especificado.

### Ejercicio

Encuentre  $c_{\text{ind}}$  y  $f$  para una mezcla de fase gaseosa de  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$  y  $\text{e}^-$ , en la cual todo el  $\text{O}$  proviene de la disociación de  $\text{O}_2$ , y todo el  $\text{O}^+$  y  $\text{e}^-$ , de la ionización de  $\text{O}$ . Proporcione la elección más razonable de variables intensivas independientes. (Respuesta: 1, 2;  $T$  y  $P$ .)

En casos dudosos, en vez de aplicar (7.9) o (7.11), muchas veces es mejor listar primero las variables intensivas y después todas las relaciones restrictivas independientes entre ellas. La sustracción es igual a  $f$ . Por ejemplo, para el ejemplo de  $\text{CaCO}_3\text{--CaO--CO}_2$  que acaba de darse, las variables intensivas son  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares en cada fase. Como cada fase es pura, se sabe que en cada fase la fracción molar de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  es ya sea 0 o 1; en consecuencia, las fracciones molares están fijas y no son variables. Hay una relación independiente entre las variables intensivas, a saber, la condición ya enunciada de equilibrio químico. Por tanto,  $f = 2 - 1 = 1$ . Al conocer  $f$ , es posible calcular entonces  $c_{\text{ind}}$  a partir de (7.11) si se desea  $c_{\text{ind}}$ .

En  $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$ , la ecuación de Gibbs (4.78) para una fase, la sumatoria es sobre todas las especies químicas presentes en la fase. En tanto la fase esté en equilibrio químico, es posible mostrar que esta ecuación aún es válida si la sumatoria se toma sólo sobre los componentes independientes de la fase; véase el problema 7.70. Éste es un resultado útil, pues a menudo no se conoce la naturaleza o las cantidades de algunas de las especies químicas en realidad presentes en la fase. Por ejemplo, en una solución, el soluto puede estar solvatado por un número desconocido de moléculas del solvente, y el solvente, disociado o asociado a una extensión desconocida. A pesar de estas reacciones que producen nuevas especies, sólo se necesita extender la sumatoria  $\sum_i \mu_i dn_i$  sobre los dos componentes independientes, soluto y solvente, y evaluar  $dn$  del soluto y el solvente ignorando la solvatación, asociación o disociación.

Note las siguientes restricciones de la aplicabilidad de la regla de las fases (7.9). No debe haber paredes entre las fases. Se igualan las temperaturas de las fases, las presiones de las fases y los potenciales químicos de un componente dado en las fases. Estas igualdades no necesitan cumplirse si las fases se separan mediante paredes adiabáticas, rígidas o impermeables. El sistema debe ser capaz de realizar sólo trabajo  $P$ - $V$ . Si, por ejemplo, se puede efectuar trabajo eléctrico sobre el sistema aplicando un campo eléctrico, entonces la intensidad de campo eléctrico es una variable intensiva adicional que debe especificarse para definir el estado del sistema.

## 7.2 EQUILIBRIO DE FASES PARA UN COMPONENTE

En las secciones 7.2 a 7.5 vimos el equilibrio de fases en sistemas con un componente independiente. (El capítulo 12 aborda el equilibrio de fases con multicomponentes.) En estas secciones nos centraremos en sustancias puras.

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

Un ejemplo es un sistema de una fase de agua líquida pura. Si se ignora la disociación de  $\text{H}_2\text{O}$ , se diría que sólo una especie está presente ( $c = 1$ ), y no hay reacciones ni restricciones adicionales ( $r = 0$ ,  $a = 0$ ); de tal modo,  $c_{\text{ind}} = 1$  y  $f = 2$ . Si se toma en cuenta la disociación  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , el sistema tiene tres especies químicas ( $c = 3$ ), una condición de equilibrio químico [ $\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}^+) + \mu(\text{OH}^-)$ ] y una condición de electroneutralidad o estequiométrica [ $x(\text{H}^+) = x(\text{OH}^-)$ ]. Por tanto,  $c_{\text{ind}} = 3 - 1 - 1 = 1$  y  $f = 2$ . Así, si se toma o no en cuenta la disociación, el sistema tiene una componente independiente y dos grados de libertad (temperatura y presión).

Con  $c_{\text{ind}} = 1$ , la regla de las fases (7.11) se convierte en

$$f = 3 - p \quad \text{para } c_{\text{ind}} = 1$$

Si  $p = 1$ , entonces  $f = 2$ ; si  $p = 2$ , entonces  $f = 1$ ; si  $p = 3$ , entonces  $f = 0$ . La máxima  $f$  es 2. En un sistema de un componente, la especificación de hasta dos variables intensivas describe el estado intensivo. Cualquier estado intensivo de un sistema de un componente se representa mediante un punto sobre un diagrama bidimensional  $P$  contra  $T$ , donde cada punto corresponde a una  $T$  y  $P$  definidas. Tal diagrama es un **diagrama de fase**.

En la figura 7.1 se presenta un diagrama de fase  $P$ - $T$  de agua pura. Las regiones de una fase son las áreas abiertas. Aquí  $p = 1$  y hay 2 grados de libertad, en los que tanto  $P$  como  $T$  deben especificarse para describir el estado intensivo.

A lo largo de las líneas (excepto en el punto A), las dos fases están presentes en equilibrio. En consecuencia,  $f = 1$  a lo largo de una línea. Así, con líquido y vapor en equilibrio,  $T$  se varía en cualquier parte a lo largo de la línea AC, pero una vez fijada  $T$ , entonces  $P$ , la **presión de vapor (equilibrio)** de agua líquida a temperatura  $T$ , queda especificada. El **punto de ebullición** de un líquido a una presión dada  $P$  es la temperatura a la cual su presión de vapor de equilibrio es igual a  $P$ . El **punto de ebullición estándar** es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es 1 atm. La línea AC da el punto de ebullición de agua como función de la presión. El punto de ebullición estándar de  $\text{H}_2\text{O}$  no es precisamente  $100^\circ\text{C}$ ; consulte la sección 1.5. Si  $T$  se considera la variable independiente, la línea AC da la presión del vapor del agua líquida como función de la temperatura. La figura 7.1 muestra que el punto de ebullición a una presión dada es la temperatura máxima a la cual existe líquido estable a esa presión.

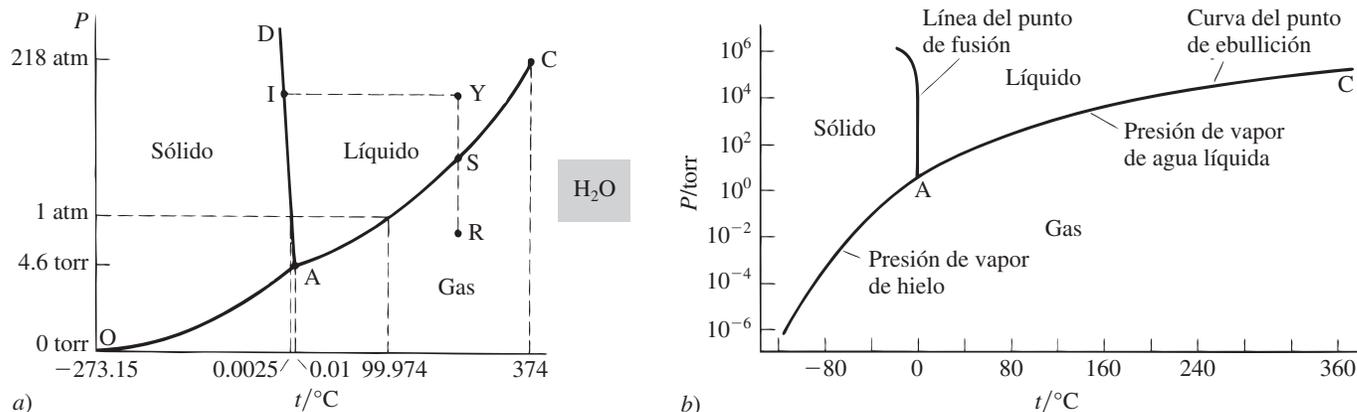
El cambio en 1982 de la presión de estado estándar termodinámica de 1 atm a 1 bar no afectó la definición de la presión del punto estándar de ebullición, el cual permanece en 1 atm.

El punto A es el **punto triple**. Aquí sólido, líquido y vapor están en equilibrio mutuo, y  $f = 0$ . Como no hay grados de libertad, el punto triple ocurre en una  $T$  y  $P$  definidas. Recuerde que el punto triple del agua se usa como temperatura de referencia para la escala de temperatura termodinámica. Por definición, la temperatura del punto triple del agua es exactamente  $273.15\text{ K}$ . Se encuentra que la presión del punto triple de agua es igual a  $4.585\text{ torr}$ . La presente definición de la escala Celsius  $t$  es  $t/^\circ\text{C} \equiv T/\text{K} - 273.15$  [ecuación (1.16)]. En consecuencia, la temperatura del punto triple del agua es exactamente  $0.01^\circ\text{C}$ .

El **punto de fusión** de un sólido a una presión dada  $P$  es la temperatura a la cual sólido y líquido están en equilibrio para la presión  $P$ . La línea AD en la figura 7.1 es la línea de equilibrio

Figura 7.1

Diagrama de fase del  $\text{H}_2\text{O}$  a presiones bajas y moderadas. a) Esquema de diagrama. b) El diagrama dibujado con exactitud. La escala vertical es logarítmica. [Respecto del diagrama de fase  $\text{H}_2\text{O}$  a presiones elevadas, consulte la figura 7.9b).]



sólido-líquido para  $\text{H}_2\text{O}$ , y da el punto de fusión del hielo como función de la presión. Advierta que el punto de fusión del hielo disminuye de manera lenta con la presión creciente. El **punto de fusión estándar** de un sólido es el punto de fusión a  $P = 1$  atm. Para agua, el punto de fusión estándar es  $0.0025^\circ\text{C}$ . El punto del hielo (secciones 1.3 y 1.5), el cual ocurre a  $0.0001^\circ\text{C}$ , es la temperatura de equilibrio de hielo y agua líquida *saturada de aire* a una presión de 1 atm. La temperatura de equilibrio del hielo y agua líquida *pura* a una presión de 1 atm es  $0.0025^\circ\text{C}$ . ( $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  disueltos reducen el punto de congelación en comparación con el del agua pura; véase la sección 12.3.) Para una sustancia pura, el **punto de congelación** del líquido a una presión dada es igual al punto de fusión del sólido.

A lo largo de la línea OA, existe equilibrio entre sólido y vapor. Hielo calentado a una presión por debajo de 4.58 torr se sublimará a vapor en vez de fundirse a líquido. *La línea OA es la curva de presión de vapor del sólido*. La mecánica estadística muestra que la presión de vapor de un sólido tiende a cero cuando  $T \rightarrow 0$ , por lo que la línea sólido-vapor sobre un diagrama de fase  $P$ - $T$  pasa por el origen (el punto  $P = 0, T = 0$ ).

Suponga que se pone agua líquida en un recipiente cerrado con un émbolo, se calienta el sistema hasta  $300^\circ\text{C}$ , y la presión del sistema se ajusta en 0.5 atm. Estos valores de  $T$  y  $P$  corresponden al punto R en la figura 7.1. La fase de equilibrio en R es  $\text{H}_2\text{O}$  gaseosa, por lo que el sistema consiste por completo en  $\text{H}_2\text{O}(g)$  a  $300^\circ\text{C}$  y 0.5 atm. Si ahora se aumenta de manera lenta la presión del émbolo mientras  $T$  se mantiene constante, el sistema permanece gaseoso hasta alcanzar la presión del punto S. En S, el vapor comienza a condensarse en líquido, y esta condensación continúa con  $T$  y  $P$  constantes hasta que todo el vapor se condensa. Durante la condensación, el volumen del sistema  $V$  disminuye (figura 8.4), pero sus variables intensivas permanecen fijas. Las cantidades de líquido y vapor presentes en S se varían al cambiar  $V$ . Después de que se condensa todo el vapor en S, considere que la presión del líquido se incrementa isotérmicamente hasta alcanzar el punto Y. Si el sistema ahora se enfría con presión constante, su temperatura caerá al final hasta la temperatura en el punto I, donde el líquido empieza a congelarse. La temperatura se mantendrá fija hasta que todo el líquido se congele. Un congelamiento adicional simplemente reduce la temperatura del hielo.

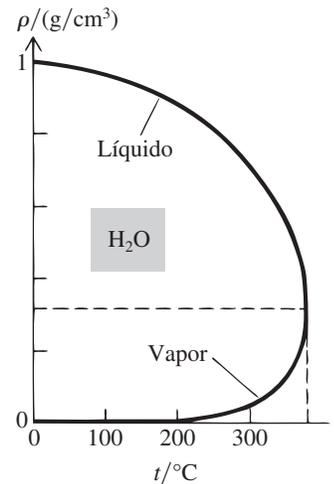
Suponga que ahora se empieza en el punto S con líquido y vapor en equilibrio y se calienta de manera lenta el sistema cerrado, ajustando el volumen (si es necesario) para mantener la presencia de las fases del líquido y vapor en equilibrio. El sistema se mueve del punto S a lo largo de la línea líquido-vapor hacia el punto C, con tanto  $T$  como  $P$  en aumento. Durante este proceso, la densidad de la fase líquida disminuye debido a la expansión térmica del líquido, y la densidad de la fase vapor aumenta en virtud del rápido aumento en la presión de vapor de líquido con  $T$ . A la larga se alcanza el punto C, en el cual las densidades de líquido y vapor (y todas las demás propiedades intensivas) se vuelven iguales entre sí. Véase la figura 7.2. En el punto C, el sistema de dos fases se convierte en un sistema de una fase, y termina la línea líquido-vapor.

El punto C es el **punto crítico**. La temperatura y la presión en este punto son la **temperatura crítica** y la **presión crítica**,  $T_c$  y  $P_c$ . Para agua,  $T_c = 647\text{ K} = 374^\circ\text{C}$  y  $P_c = 218$  atm. En cualquier temperatura arriba de  $T_c$ , las fases líquida y vapor no coexisten en equilibrio, y la compresión isotérmica del vapor no ocasionará condensación, en contraste con la presión por debajo de  $T_c$ . Advierta que es posible ir del punto R (vapor) al punto Y (líquido) sin condensación modificando  $T$  y  $P$  de modo que se rodee el punto crítico C sin cruzar la línea líquido-vapor AC. En este proceso, la densidad cambia de manera continua, y hay una transición continua de vapor a líquido, más que una transición repentina como en la condensación.

El diagrama de fase para  $\text{CO}_2$  se muestra en la figura 7.3. Para  $\text{CO}_2$ , un aumento en la presión incrementa el punto de fusión. La presión del punto triple de  $\text{CO}_2$  es 5.1 atm. Por tanto, a 1 atm, el sólido  $\text{CO}_2$  se sublimará a vapor cuando se caliente en vez de fundirse en líquido; de ahí el nombre de “hielo seco”.

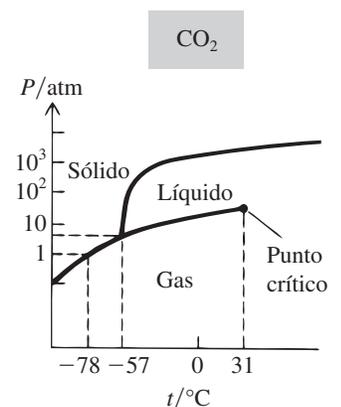
La línea líquido-vapor sobre un diagrama de fase  $P$ - $T$  termina en un punto crítico. Arriba de  $T_c$  no hay distinción entre líquido y vapor. Se podría preguntar si la línea sólido-líquido termina en un punto crítico a alta presión. Nunca se ha encontrado ningún punto crítico sólido-líquido, y se cree que tal punto crítico es imposible.

Como la condición de equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes es la reducción al mínimo de  $G$ , la *fase estable en cualquier punto sobre un diagrama de fase  $P$ - $T$  de un componente es la que presenta la  $G_m$  más baja (el  $\mu$  más pequeño)*.



**Figura 7.2**

Densidades de agua líquida y vapor de agua en equilibrio entre sí graficadas contra temperatura. A la temperatura crítica de  $374^\circ\text{C}$  estas densidades se vuelven iguales.



**Figura 7.3**

Diagrama de fase del  $\text{CO}_2$ . La presión del punto triple de  $\text{CO}_2$  de 5.1 atm es una de las más altas que se conocen. En la mayoría de las sustancias, la presión del punto triple está por debajo de 1 atm. La escala vertical es logarítmica. La presión crítica es de 74 bar.

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

Por ejemplo, en el punto S en la figura 7.1a), líquido y vapor coexisten y tienen iguales potenciales químicos. Como  $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$  [ecuación (4.51)] y  $V_{m,\text{gas}} \gg V_{m,\text{líqu}}$ , una reducción isotérmica en  $P$  reduce de manera sustancial el potencial químico del vapor, pero sólo tiene un efecto pequeño sobre  $\mu$  del líquido. Por tanto, reducir  $P$  hace que el vapor tenga el potencial químico más bajo, y el vapor es la fase estable en el punto R.

También puede observarse el equilibrio de fase en términos de los efectos de entalpía (o energía) y entropía. Se tiene  $\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{líqu}} = H_{m,\text{gas}} - H_{m,\text{líqu}} - T(S_{m,\text{gas}} - S_{m,\text{líqu}})$ . El término  $\Delta H_m$  favorece el líquido, el cual tiene una  $H_m$  inferior que el gas (debido a las atracciones intermoleculares en el líquido). El término  $-T \Delta S_m$  favorece al gas, el cual tiene una entropía  $S_m$  más alta. En  $T$  baja, el término  $\Delta H_m$  domina y el líquido es más estable que el gas. En  $T$  elevada, domina el término  $-T \Delta S_m$  y el gas es más estable. En bajas presiones, el aumento de  $S_{m,\text{gas}}$  con  $P$  decreciente (y  $V_m$  creciente) hace al gas más estable que el líquido.

## Entalpías y entropías de cambio de fase

Un cambio de fase con  $T$  y  $P$  constantes por lo general se acompaña de un cambio de entalpía, a menudo denominado el **calor (latente)** de la transición. (Ciertos cambios de fase especiales tienen  $\Delta H = 0$ ; véase la sección 7.5.) Se tienen las **entalpías** o **calores de fusión** (sólido  $\rightarrow$  líquido), **sublimación** (sólido  $\rightarrow$  gas), **vaporización** (líquido  $\rightarrow$  gas) y **transición** (sólido  $\rightarrow$  sólido; véase la sección 7.4), simbolizados con  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$  y  $\Delta_{\text{trs}}H$ .

La figura 7.1 muestra que cada uno de esos equilibrios de fusión, sublimación y vaporización existe sobre un intervalo de  $T$  (y  $P$ ). Los valores de  $\Delta H$  para estos procesos cambian cuando varía la temperatura del equilibrio de fase. Por ejemplo, en la figura 7.4 se grafica  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de vaporización del agua para puntos a lo largo de la línea de equilibrio líquido-vapor AC en la figura 7.1 como función de la temperatura de equilibrio líquido-vapor. Observe la rápida caída del  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  cuando hay un acercamiento a la temperatura crítica de 374°C.

Se tiene  $\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}U + P \Delta_{\text{vap}}V$ , donde por lo común  $P \Delta_{\text{vap}}V \ll \Delta_{\text{vap}}U$ . El término  $\Delta_{\text{vap}}U$  es la diferencia entre las energías de interacción molecular del gas y el líquido:  $\Delta_{\text{vap}}U = U_{\text{intermol,gas}} - U_{\text{intermol,líqu}}$ . Si  $P$  es baja o moderada (muy abajo de la presión de punto crítico), entonces  $U_{\text{intermol,gas}} \approx 0$  y  $\Delta_{\text{vap}}H_m \approx \Delta_{\text{vap}}U_m \approx -U_{\text{intermol,líqu}}$ . Por tanto,  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  es una medida de la intensidad de las interacciones intermoleculares en el líquido. En sustancias líquidas a temperatura ambiente, los valores de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  en el punto de ebullición estándar van de 20 a 50 kJ/mol. Cada molécula en un líquido interactúa con varias moléculas más, por lo que la energía molar para la interacción entre dos moléculas es mucho menor que  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ . Por ejemplo, la interacción principal entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  es el enlace de hidrógeno. Si se supone que a 0°C cada átomo de H en  $\text{H}_2\text{O}(l)$  participa en un enlace de hidrógeno, entonces hay el doble de enlaces H que moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ , y el valor de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de 45 kJ/mol indica una energía de 22 kJ/mol para cada enlace H. Los valores de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  son mucho menores que las energías de enlace químico, las cuales van de 150 a 800 kJ/mol.

Una regla aproximada para relacionar las entalpías y entropías de líquidos con las de gases es la **regla de Trouton**, la cual establece que  $\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}}$  para la vaporización de un líquido en su punto de ebullición estándar (pee) es aproximadamente  $10\frac{1}{2}R$ :

$$\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}} = \Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pee}}/T_{\text{pee}} \approx 10\frac{1}{2}R = 21 \text{ cal}/(\text{mol K}) = 87 \text{ J}/(\text{mol K})$$

La regla de Trouton falla en líquidos muy polares (especialmente líquidos con enlace de hidrógeno) y en líquidos que hierven por debajo de 150 K o arriba de 1 000 K (véase la tabla 7.1). La exactitud de la regla de Trouton mejora de manera sustancial al tomar

$$\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}} \approx 4.5R + R \ln(T_{\text{pee}}/K) \quad (7.12)$$

Para  $T_{\text{pee}} \approx 400$  K, la ecuación (7.12) da  $\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}} \approx 4.5R + R \ln 400 = 10.5R$ , que es la regla de Trouton. Diversos autores han descubierto la ecuación (7.12) varias veces y se denomina **regla de Trouton-Hildebrand-Everett**. Véase L. K. Nash, *J. Chem. Educ.*, **61**, 981 (1984) respecto de su historia. El contenido físico de la ecuación (7.12) es que  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  es aproximadamente el mismo para líquidos no asociados cuando se evaporan al mismo volumen molar en la fase gaseosa. El término  $R \ln(T_{\text{pee}}/K)$  corrige respecto de diferentes volúmenes molares de los gases en los distintos puntos de ebullición; véase el problema 7.20.

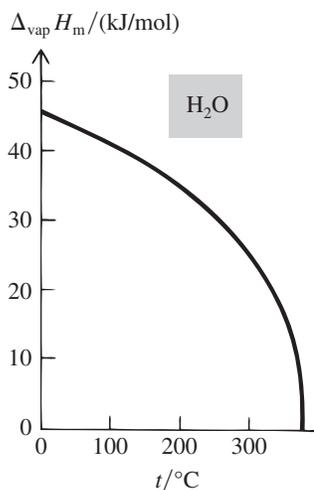


Figura 7.4

Entalpía molar de vaporización de agua líquida contra temperatura. A la temperatura crítica de 374°C,  $\Delta_{\text{vap}}H$  se vuelve cero.

La tabla 7.1 proporciona datos de  $\Delta S_m$  y  $\Delta H_m$  para fusión (fus) en el punto de fusión estándar (pfe) y de vaporización en el punto de ebullición estándar. Los valores tabulados de  $\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}}$  predichos por la regla de Trouton-Hildebrand-Everett (THE) indican que esta regla funciona bien en líquidos que hierven a temperaturas bajas, moderadas y elevadas, pero falla en líquidos con enlaces de hidrógeno. Cuando la atracción intramolecular aumenta, se incrementan tanto  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  como  $T_{\text{pee}}$ .

TABLA 7.1

Entalpías y entropías de fusión y vaporización<sup>a</sup>

Sustancia	$T_{\text{pfe}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H_m$ kJ/mol	$\Delta_{\text{fus}}S_m$ J/(mol K)	$T_{\text{pee}}$ K	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ kJ/mol	$\Delta_{\text{vap}}S_m$ J/(mol K)	$\Delta_{\text{vap}}S_m^{\text{THE}}$ J/(mol K)
Ne	24.5	0.335	13.6	27.1	1.76	65.0	64.8
N <sub>2</sub>	63.3	0.72	11.4	77.4	5.58	72.1	73.6
Ar	83.8	1.21	14.4	87.3	6.53	74.8	74.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	89.9	2.86	31.8	184.5	14.71	79.7	80.8
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	156.9	7.27	46.4	307.7	26.7	86.8	85.1
NH <sub>3</sub>	195.4	5.65	28.9	239.7	23.3	97.4	83.0
CCl <sub>4</sub>	250.	2.47	9.9	349.7	30.0	85.8	86.1
H <sub>2</sub> O	273.2	6.01	22.0	373.1	40.66	109.0	86.7
I <sub>2</sub>	386.8	15.5	40.1	457.5	41.8	91.4	88.3
Zn	693.	7.38	10.7	1184.	115.6	97.6	96.3
NaCl	1074.	28.2	26.2	1738.	171.	98.4	99.4

$\Delta_{\text{fus}}H_m$  y  $\Delta_{\text{fus}}S_m$  corresponden al punto de fusión estándar (pfe).  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  y  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  corresponden al punto de ebullición estándar (pee).  $\Delta_{\text{vap}}S_m^{\text{THE}}$  es el valor de  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  del punto de ebullición estándar predicho por la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

$\Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pee}}$  suele ser mucho más grande que  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,\text{pfe}}$ .  $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pfe}}$  varía de manera considerable de compuesto a compuesto, en contraste con  $\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}}$ . De manera sorprendente,  $\Delta_{\text{fus}}H$  de <sup>3</sup>He entre 0 y 0.3 K es un poco negativo; para congelar <sup>3</sup>He líquido con  $T$  y  $P$  constantes por debajo de 0.3 K, es necesario calentarlo.

Aunque H<sub>2</sub>O(g) no es termodinámicamente estable a 25°C y 1 bar, se puede usar la presión de vapor experimental de H<sub>2</sub>O(l) a 25°C para calcular  $\Delta_f G_{298}^\circ$  de H<sub>2</sub>O(g). Véanse los problemas 7.67 y 8.36.

## 7.3 LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

La ecuación de Clapeyron da la pendiente de  $dP/dT$  de una línea de equilibrio de dos fases sobre un diagrama de fase  $P$ - $T$  de un sistema de un componente. Para deducirla, se consideran dos puntos infinitesimalmente cercanos 1 y 2 sobre tal línea (figura 7.5). La línea en la figura 7.5 puede implicar equilibrio sólido-líquido, sólido-vapor o líquido-vapor, o incluso equilibrio sólido-sólido (sección 7.4). Se denominarán las dos fases implicadas  $\alpha$  y  $\beta$ . La condición para el equilibrio de fases es  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ . No es necesario ningún subíndice porque sólo se tiene una componente. Para una sustancia pura,  $\mu$  es igual a  $G_m$  [ecuación (4.86)]. Por tanto,  $G_m^\alpha = G_m^\beta$  para cualquier punto sobre la línea de equilibrio  $\alpha$ - $\beta$ . Las energías de Gibbs molares de fases en equilibrio de un componente son iguales. En el punto 1 en la figura 7.5 se tiene entonces que  $G_{m,1}^\alpha = G_{m,1}^\beta$ . De igual modo, en el punto 2,  $G_{m,2}^\alpha = G_{m,2}^\beta$  o  $G_{m,1}^\alpha + dG_m^\alpha = G_{m,1}^\beta + dG_m^\beta$ , donde  $dG_m^\alpha$  y  $dG_m^\beta$  son los cambios infinitesimales en las energías de Gibbs molares de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  cuando se va del punto 1 al punto 2. El uso de  $G_{m,1}^\alpha = G_{m,1}^\beta$  en la última ecuación resulta en

$$dG_m^\alpha = dG_m^\beta \quad (7.13)$$

Para una sustancia pura de una fase, la cantidad intensiva  $G_m$  es una función sólo de  $T$  y  $P$ :  $G_m = G_m(T, P)$ , y su diferencial total está dada por (1.30) como  $dG_m = (\partial G_m/\partial T)_P dT + (\partial G_m/\partial P)_T dP$ . Pero las ecuaciones en (4.51) dan  $(\partial G_m/\partial T)_P = -S_m$  y  $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$ . Así, para una sustancia pura se tiene

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP \quad \text{una fase, sist. de un componente} \quad (7.14)$$

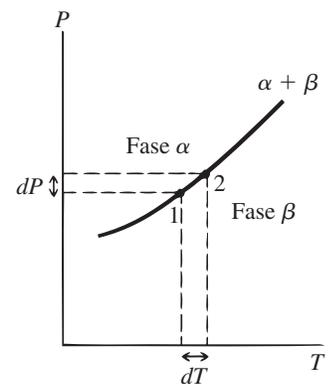


Figura 7.5

Dos puntos vecinos sobre una línea bifásica de un sistema de un componente.

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

La ecuación (7.14) se aplica a sistemas tanto abiertos como cerrados. Una manera rápida de obtener (7.14) es dividir  $dG = -S dT + V dP$  entre  $n$ . Aunque  $dG = -S dT + V dP$  se aplica a un sistema cerrado,  $G_m$  es una propiedad intensiva y no es afectada por un cambio en el tamaño del sistema.

El uso de (7.14) en (7.13) da

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP \quad (7.15)$$

donde  $dT$  y  $dP$  son los cambios infinitesimales en  $T$  y  $P$  al ir del punto 1 al punto 2 a lo largo de la línea de equilibrio  $\alpha$ - $\beta$ . Se reescribe (7.15) y se tiene

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dP = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT \quad (7.16)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (7.17)^*$$

donde  $\Delta S$  y  $\Delta V$  son los cambios de entropía y volumen para la transición de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ . Para la transición  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta V$  se invierten cada una en signo, y su cociente queda invariable, por lo que a veces no importa a qué fase se le llame  $\alpha$ .

Para un cambio de fase reversible (equilibrio), se tiene  $\Delta S = \Delta H/T$ , ecuación (3.25). La ecuación (7.17) se vuelve

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \text{equilib. de dos fases y un componente} \quad (7.18)^*$$

La ecuación (7.18) es la **ecuación de Clapeyron**, denominada también *ecuación de Clausius-Clapeyron*. Su derivación no implica aproximaciones, y (7.18) es un resultado exacto en un sistema de un componente.

En una transición de líquido a vapor, tanto  $\Delta H$  como  $\Delta V$  son positivos; por tanto,  $dP/dT$  es positivo. La línea de líquido-vapor en un diagrama de fase  $P$ - $T$  de un componente tiene pendiente positiva. Lo mismo es cierto para la línea de sólido-vapor. En una transición de sólido a líquido,  $\Delta H$  es virtualmente siempre positivo;  $\Delta V$  suele ser positivo, pero es negativo en unos cuantos casos, por ejemplo,  $H_2O$ , Ga y Bi. Por la reducción de volumen en la fusión de hielo, la línea de equilibrio de sólido a líquido se inclina hacia la izquierda en el diagrama  $P$ - $T$  del agua (figura 7.1). Para casi todas las demás sustancias, la línea sólido-líquido tiene pendiente positiva (como en la figura 7.3). El hecho de que el punto de fusión del hielo se reduzca por un aumento de presión concuerda con el principio de Le Châtelier (sección 6.6), el cual predice que un aumento de presión desplazará el equilibrio hacia el lado con el volumen más pequeño. El agua líquida tiene un volumen más pequeño que la misma masa de hielo.

En la fusión,  $\Delta V_m$  es mucho más pequeña que para la sublimación o vaporización. En consecuencia, la ecuación de Clapeyron (7.18) muestra que la línea de equilibrio sólido-líquido sobre un diagrama de fase  $P$  contra  $T$  tendrá una pendiente mucho más inclinada que las líneas sólido-vapor o líquido-vapor (figura 7.1).

**Equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor**

En un equilibrio de fases entre un gas y un líquido o sólido,  $V_{m,\text{gas}}$  es mucho mayor que  $V_{m,\text{líquido}}$  o  $V_{m,\text{sólido}}$  a menos que  $T$  esté cerca de la temperatura crítica, en cuyo caso las densidades de vapor y líquido son próximas (figura 7.2). Así, cuando una de las fases es un gas,  $\Delta V_m = V_{m,\text{gas}} - V_{m,\text{líquido o sólido}} \approx V_{m,\text{gas}}$ . Si se asume que el vapor se comporta aproximadamente de manera ideal, entonces  $V_{m,\text{gas}} \approx RT/P$ . Estas dos aproximaciones dan  $\Delta V_m \approx RT/P$ , y la ecuación de Clapeyron (7.18) se convierte en

$$\frac{dP}{dT} \approx P \Delta H_m / RT^2$$

$$\frac{d \ln P}{dT} \approx \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{equilib. sólido-gas o líq.-gas no cerca de } T_c \quad (7.19)^*$$

porque  $dP/P = d \ln P$ . Note la semejanza con la ecuación de Van't Hoff (6.36). La ecuación (7.19) no se cumple a temperatura cercana a la temperatura crítica  $T_c$ , donde la densidad del gas es alta, el vapor está lejos del ideal y el volumen de líquido no es insignificante comparado con el volumen de gas. La ecuación (7.19) recibe el nombre de **ecuación de Clausius-Clapeyron**

en la mayoría de los textos de fisicoquímica. Sin embargo, la mayor parte de los textos de física e ingeniería termodinámica utilizan el nombre de ecuación de Clausius-Clapeyron para referirse a la ecuación (7.18).

Como  $d(1/T) = -(1/T^2)dT$ , la ecuación (7.19) se escribe como

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} \approx \frac{-\Delta H_m}{R} \quad \text{equilib. sólido-gas o líq.-gas no cerca de } T_c \quad (7.20)$$

La cantidad  $\Delta H_m = H_{m,\text{gas}} - H_{m,\text{liq}}$  (o  $H_{m,\text{gas}} - H_{m,\text{sólido}}$ ) depende de la temperatura de la transición de fase. Una vez que se especifica  $T$  de la transición, la presión de transición queda fija, por lo que  $P$  no es una variable independiente a lo largo de la línea de equilibrio. De (7.20), una gráfica de  $\ln P$  contra  $1/T$  tiene pendiente  $-\Delta H_{m,T}/R$  a la temperatura  $T$ , y las mediciones de esta pendiente a diversas temperaturas permite encontrar  $\Delta H_m$  de vaporización o sublimación a cada temperatura. Si el intervalo de temperatura no es grande y no se está cerca de  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  varía sólo un poco y la gráfica es casi lineal (figura 7.6). En sentido estricto, no se puede tomar el log de una cantidad con unidades. Para salvar esta limitación, advierta que  $d \ln P = d \ln (P/P^\dagger)$ , donde  $P^\dagger$  es cualquier presión fija conveniente, como 1 torr, 1 bar o 1 atm; así, se grafica  $\ln (P/P^\dagger)$  contra  $1/T$ .

Si se efectúa una tercera aproximación y se toma  $\Delta H_m$  como constante a lo largo de la línea de equilibrio, la integración de (7.19) produce

$$\int_1^2 d \ln P \approx \Delta H_m \int_1^2 \frac{1}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{equilib. sólido-gas o líq.-gas no cerca de } T_c \quad (7.21)$$

Si  $P_1$  es 1 atm, entonces  $T_1$  es el punto de ebullición estándar  $T_{\text{pec}}$ . Al eliminar el subíndice innecesario 2 de (7.21), se tiene

$$\ln (P/\text{atm}) \approx -\Delta H_m/RT + \Delta H_m/RT_{\text{pec}} \quad \text{equilib. líq.-gas no cerca de } T_c \quad (7.22)$$

En realidad,  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  es razonablemente constante sólo sobre un corto intervalo de temperatura (figura 7.4), y (7.21) y (7.22) no deben aplicarse sobre un intervalo grande de  $T$ . La integración de (7.18) tomando en cuenta la variación de temperatura de  $\Delta H_m$ , la no idealidad del gas y el volumen del líquido se analiza en *Poling, Prausnitz y O'Connell*, cap. 7; véase también *Denbigh*, secciones 6.3 y 6.4. Para la integración exacta de (7.18), véase L. Q. Lobo y A. Ferreira, *J. Chem. Thermodynamics*, **33**, 1597 (2001).

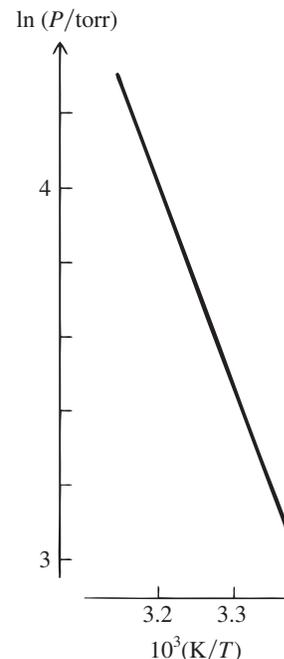
La ecuación (7.22) da  $P/\text{atm} \approx Be^{-\Delta H_m/RT}$ , donde  $B \equiv e^{\Delta H_m/RT_{\text{pec}}}$  para líquidos. La función exponencial en esta ecuación da un rápido aumento en la presión del vapor con la temperatura para sólidos y líquidos. Los datos de presión de vapor para hielo y agua líquida se grafican en la figura 7.1b). Cuando  $T$  va de  $-111^\circ\text{C}$  a  $-17^\circ\text{C}$ , la presión de vapor del hielo se incrementa en un factor de  $10^6$ , de  $10^{-6}$  torr a 1 torr. La presión de vapor de agua líquida va de 4.6 torr a la temperatura del punto triple  $0.01^\circ\text{C}$  a 760 torr al punto de ebullición estándar  $99.97^\circ\text{C}$  a 165 000 torr a la temperatura crítica  $374^\circ\text{C}$ . Cuando  $T$  aumenta, la fracción de moléculas en el líquido o sólido con suficiente energía cinética para escapar de las atracciones de las moléculas de los alrededores aumenta con rapidez, lo que da un aumento rápido en la presión de vapor.

Las presiones de vapor del líquido se miden con un manómetro. Las bajas presiones de vapor de sólidos se encuentran al medir la tasa de disminución de masa debido al vapor que escapa a través de un diminuto hoyo de área conocido (véase la sección 14.6).

Las presiones de vapor se ven afectadas un poco por una presión externa aplicada, como la de aire en un cuarto; véase el problema 7.66.

## EJEMPLO 7.4 Cambio de la presión de vapor con la temperatura

El punto de ebullición estándar de etanol es  $78.3^\circ\text{C}$ , y a esta temperatura  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 38.9$  kJ/mol. ¿A qué valor debe reducirse  $P$  si se quiere hervir etanol a  $25.0^\circ\text{C}$  en una destilación al vacío?



**Figura 7.6**

Gráfica de  $\ln P$  (donde  $P$  es la presión de vapor) contra  $1/T$  para agua a temperaturas de  $45^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Si  $10^3(\text{K}/T) = 3.20$ , entonces  $1/T = 0.00320 \text{ K}^{-1}$  y  $T = 312 \text{ K}$ .

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

El punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión del vapor del líquido es igual a la presión aplicada  $P$  sobre el líquido. El valor deseado de la presión aplicada  $P$  es entonces la presión de vapor de etanol a  $25^\circ\text{C}$ . Para resolver el problema, debe determinarse la presión de vapor de etanol a  $25^\circ\text{C}$ . Se sabe que la presión de vapor en el punto de ebullición estándar es 760 torr. La variación de la presión de vapor con la temperatura está dada por la forma aproximada (7.19) de la ecuación de Clapeyron:  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m / RT^2$ . Si se ignora la variación de temperatura de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ , la integración da [ecuación (7.21)]

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Sea el estado 2 el punto de ebullición estándar con  $T_2 = (78.3 + 273.2) \text{ K} = 351.5 \text{ K}$  y  $P_2 = 760 \text{ torr}$ . Se tiene que  $T_1 = (25.0 + 273.2) \text{ K} = 298.2 \text{ K}$  y

$$\ln \frac{760 \text{ torr}}{P_1} \approx -\frac{38.9 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{351.5 \text{ K}} - \frac{1}{298.2 \text{ K}} \right) = 2.38$$

$$760 \text{ torr}/P_1 \approx 10.8, \quad P_1 \approx 70 \text{ torr}$$

La presión de vapor experimental de etanol a  $25^\circ\text{C}$  es 59 torr. El error sustancial en este resultado se debe a la no idealidad del vapor (la cual resulta sobre todo de las fuerzas de enlace de hidrógeno entre las moléculas de vapor) y a la variación de temperatura de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ; a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de etanol es  $42.5 \text{ kJ/mol}$ , sustancialmente mayor que su valor a  $78.3^\circ\text{C}$ . Para un mejor cálculo, véase el problema 7.25.

**Ejercicio**

El punto de ebullición estándar de  $\text{Br}_2$  es  $58.8^\circ\text{C}$ , y su presión de vapor a  $25^\circ\text{C}$ , 0.2870 bar. Estime la  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  promedio de  $\text{Br}_2$  en este intervalo de temperatura. (*Respuesta:* 30.7 kJ/mol.)

**Ejercicio**

Con los datos de la tabla 7.1 estime el punto de ebullición de Ar a 1.50 atm. (*Respuesta:* 91.4 K.)

**Ejercicio**

Con la figura 7.6 encuentre la pendiente de una gráfica de  $\ln P$  contra  $1/T$  para la vaporización de  $\text{H}_2\text{O}$  cerca de  $35^\circ\text{C}$ . Después, con esta pendiente encuentre  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $35^\circ\text{C}$ . (*Respuestas:*  $-5400 \text{ K}$ ,  $45 \text{ kJ/mol}$ .)

**Equilibrio sólido-líquido**

Para una transición sólido-líquido no se aplica la ecuación (7.19). En la fusión, la ecuación de Clapeyron (7.18) y (7.17) se lee  $dP/dT = \Delta_{\text{fus}}S/\Delta_{\text{fus}}V = \Delta_{\text{fus}}H/(T \Delta_{\text{fus}}V)$ . La multiplicación por  $T$  y la integración producen

$$\int_1^2 dP = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{\Delta_{\text{fus}}V} dT = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T \Delta_{\text{fus}}V} dT \quad (7.23)$$

Las cantidades  $\Delta_{\text{fus}}S$  ( $\equiv S_{\text{líquido}} - S_{\text{sólido}}$ ),  $\Delta_{\text{fus}}H$ , y  $\Delta_{\text{fus}}V$  cambian a lo largo de la línea de equilibrio sólido-líquido debido a cambios tanto de  $T_{\text{fus}}$  como de  $P_{\text{fus}}$  a lo largo de esta línea. Sin embargo, lo abrupto de la pendiente de la línea de fusión  $P$  contra  $T$  [figura 7.1b)] significa que, a menos que  $P_2 - P_1$  sea muy grande, el cambio en la temperatura del punto de fusión  $T_{\text{fus}}$  será muy pequeño. Además, las propiedades de sólidos y líquidos cambian sólo de manera lenta con la presión (sección 4.4). Por tanto, a menos que  $P_2 - P_1$  sea muy grande, es posible aproximar  $\Delta_{\text{fus}}S$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$  y  $\Delta_{\text{fus}}V$  como constantes. Para integrar (7.23) se puede suponer ya sea

que  $\Delta_{\text{fus}}S/\Delta_{\text{fus}}V$  es constante o que  $\Delta_{\text{fus}}H/\Delta_{\text{fus}}V$  es constante. Para cambios pequeños en el punto de congelamiento, estas dos aproximaciones dan resultados similares y cualquiera puede usarse. Para cambios sustanciales en el punto de congelación, ninguna aproximación es exacta en transiciones sólido-líquido. Sin embargo, se observa que las líneas de equilibrio para muchas transiciones sólido-sólido (sección 7.4) sobre diagramas de fase  $P$  contra  $T$  son casi rectas sobre amplios intervalos de temperatura. La pendiente constante  $dP/dT = \Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{trs}}V$  para estas transiciones sólido-sólido significa que tomar  $\Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{trs}}V$  suele ser una buena aproximación en este caso.

Si se aproxima  $\Delta_{\text{fus}}S/\Delta_{\text{fus}}V$  como constante, entonces (7.23) se vuelve

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{\Delta_{\text{fus}}V}(T_2 - T_1) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_1 \Delta_{\text{fus}}V}(T_2 - T_1) \quad \text{eq. sólido-líquido, } T_2 - T_1 \text{ pequeña} \quad (7.24)$$

Si se aproximan  $\Delta_{\text{fus}}H$  y  $\Delta_{\text{fus}}V$  como constantes, la ecuación (7.23) da

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{eq. sólido-líquido, } T_2 - T_1 \text{ pequeña} \quad (7.25)$$

## EJEMPLO 7.5 Efecto de la presión en el punto de fusión

Calcule el punto de fusión del hielo a 100 atm. Emplee los datos del problema 2.49.

Como es un equilibrio sólido-líquido, se aplica la ecuación (7.24). [Un error frecuente de los estudiantes es aplicar la ecuación (7.19) al equilibrio sólido-líquido.] Para 1 g de hielo,  $\Delta_{\text{fus}}H = 333.6 \text{ J}$  y las densidades dan  $\Delta_{\text{fus}}V \equiv V_{\text{líquido}} - V_{\text{sólido}} = 1.000 \text{ cm}^3 - 1.091 \text{ cm}^3 = -0.091 \text{ cm}^3$ . Sea el estado 1 el punto de fusión estándar. Entonces  $P_2 - P_1 = 100 \text{ atm} - 1 \text{ atm} = 99 \text{ atm}$ , y (7.24) se convierte en

$$99 \text{ atm} \approx \frac{333.6 \text{ J}}{(273.15 \text{ K})(-0.091 \text{ cm}^3)} \Delta T$$

$$\Delta T = -7.38 \text{ K cm}^3 \text{ atm/J}$$

Ahora se usan dos valores de  $R$  para convertir  $\text{cm}^3 \text{ atm}$  a joules, con el fin de eliminar  $\text{cm}^3 \text{ atm/J}$ .

$$\Delta T = -7.38 \text{ K} \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{J}} \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -0.75 \text{ K}$$

En consecuencia,  $T_2 = 273.15 \text{ K} - 0.75 \text{ K} = 272.40 \text{ K}$ . El aumento de presión de 99 atm redujo el punto de fusión en sólo 0.75 K a  $-0.75^\circ\text{C}$ .

### Ejercicio

Repita este problema suponiendo que  $\Delta_{\text{fus}}H/\Delta_{\text{fus}}V$  es constante. (Respuesta: 272.40 K.)

### Ejercicio

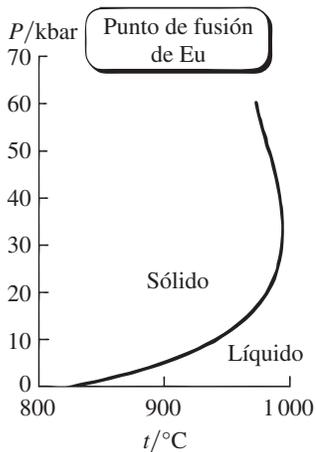
En el punto de fusión estándar de NaCl,  $801^\circ\text{C}$ , su entalpía de fusión es  $28.8 \text{ kJ/mol}$ , la densidad del sólido es  $2.16_5 \text{ g/cm}^3$  y la densidad del líquido es  $1.73_3 \text{ g/cm}^3$ . ¿Qué incremento de presión se necesita para elevar el punto de fusión en  $1.00^\circ\text{C}$ ? (Respuesta: 39 atm.)

La ecuación (7.24) es por lo general exacta hasta unos cuantos cientos de atmósferas, pero falla para diferencias de presión más grandes, debido a los cambios en  $\Delta_{\text{fus}}S$ ,  $\Delta_{\text{fus}}V$  y  $\Delta_{\text{fus}}H$  con cambios en  $T$  y  $P$  a lo largo de la línea de equilibrio. Por ejemplo, sobre la línea de equilibrio sólido-líquido de  $\text{H}_2\text{O}$ , se observan los siguientes datos:

$t$	$0^\circ\text{C}$	$-5^\circ\text{C}$	$-20^\circ\text{C}$
$P/\text{atm}$	1	590	1910
$(\Delta_{\text{fus}}H/\Delta_{\text{fus}}V)/(\text{kJ/cm}^3)$	-3.71	-3.04	-1.84
$(\Delta_{\text{fus}}S/\Delta_{\text{fus}}V)/(\text{J/cm}^3\text{-K})$	-13.6	-11.3	-7.26

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies



**Figura 7.7**

Punto de fusión del europio contra presión. (La línea del punto de fusión del grafito también muestra un máximo de temperatura.)

Para la mayoría de las sustancias,  $\Delta_{\text{fus}}V \equiv V_{\text{líq}} - V_{\text{sólido}}$  es positivo. Los líquidos son más compresibles que los sólidos, por lo que cuando  $P_{\text{fus}}$  aumenta,  $V_{\text{líq}}$  disminuye más rápido que lo que disminuyen  $V_{\text{sólido}}$  y  $\Delta_{\text{fus}}V$ . En unas cuantas sustancias,  $\Delta_{\text{fus}}V$  es positivo a valores bajos de  $P_{\text{fus}}$  y se vuelve negativo a  $P_{\text{fus}}$  elevadas. En este caso, la pendiente de la línea sólido-líquido cambia de signo a altas presiones, lo que produce un máximo en el punto de fusión a la presión donde  $\Delta_{\text{fus}}V = 0$ . La figura 7.7 muestra la línea del punto de fusión sobre el diagrama de fase  $P$  contra  $T$  del europio.

Al aplicar la ecuación de Clapeyron  $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V)$  a transiciones de fase que implican sólo fases condensadas (sólido-líquido o sólido-sólido), se aproxima  $\Delta V$  como constante y se calcula  $\Delta V$  a partir de velocidades experimentales de las dos fases. Al aplicar la ecuación de Clapeyron a transiciones que implican una fase gaseosa (sólido-gas o líquido-gas), se ignora  $V$  de la fase condensada y se aproxima  $\Delta V$  como  $V_{\text{gas}}$ , donde se usó la aproximación del gas ideal para el volumen del gas; estas aproximaciones son válidas muy por debajo del punto crítico.

### $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a partir de ajustes como mínimos cuadrados lineales y no lineales

El ejemplo 7.6 muestra cómo determinar  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  con una hoja de cálculo a partir de datos de presión de vapor.

## EJEMPLO 7.6 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a partir de ajustes como mínimos cuadrados lineales y no lineales

Datos precisos de presión de vapor de agua son [H. F. Stimson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **73A**, 493 (1969)].

$t_{68}/^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80
$P/\text{torr}$	55.364	92.592	149.510	233.847	355.343

donde se estima que las temperaturas y las presiones son exactas hasta en  $10^{-4}\%$  y  $10^{-3}\%$ , respectivamente, y  $t_{68}$  denota la ahora obsoleta Escala Internacional de Temperatura de 1968. Calcule  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de agua a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Si se hacen las tres aproximaciones que produce la ecuación (7.19), las ecuaciones (7.20) y (7.22) muestran que una gráfica de  $\ln(P/\text{torr})$  contra  $1/T$  es una línea recta con pendiente  $-\Delta H_m/R$ . Se usa el apéndice II de *Quinn* para convertir las temperaturas a ITS-90 (sección 1.5). Los datos se introducen en una hoja de cálculo (figura 7.8) y  $\ln(P/\text{torr})$  y  $1/T$  se calculan en las columnas D y E. Para las columnas B, D y E, sólo necesitan escribirse las fórmulas en la fila 3; las otras se producen con Copiar y Pegar (o, en Excel 2003, arrastrando el rectángulo diminuto en la esquina inferior izquierda de las celdas seleccionadas). Si se usa Excel 2003 para obtener los coeficientes  $m$  y  $b$  que dan el mejor ajuste por mínimos cuadrados a la línea recta  $y = mx + b$ , elija Análisis de datos del menú Herramientas y luego Regresión, en la lista descendente, y pulse OK. Si Análisis de datos no está en el menú Herramientas, elija Complementos en el menú Herramientas, active Herramientas para análisis y pulse Aceptar. (En Excel 2007, pulse en la etiqueta Datos y después en Análisis de datos y elija Regresión. Si Análisis de datos no está en la etiqueta Datos, use el botón de Office en la esquina superior y luego Opciones de Excel; pulse Complementos y seleccione Complementos de Excel en la casilla Administración. Pulse Ir. En la casilla disponible de Complementos, pulse la casilla de Herramientas para análisis y luego Aceptar.) En la casilla de diálogo que se abre después de elegir Regresión, introduzca D3 : D7 como Rango Y de entrada y E3 : E7 como Rango X de entrada. Pulse el botón de intervalo de Salida e introduzca una celda, como A14, como la celda superior izquierda de los datos de salida de ajuste de mínimos cuadrados. Pulse la casilla Residuales y la casilla Gráficos de residuales, y luego Aceptar. Usted obtiene un conjunto de datos estadísticos como salida. Las constantes deseadas  $b$  y  $m$  son los dos números listados bajo el encabezado Coeficientes. Se encuentra el valor de 20.4363 como la ordenada de origen  $b$  y  $-5\ 141.24$  como la pendiente  $m$  (el coeficiente de la Variable X). (Se le indica también que hay una probabilidad de 95% de que la pendiente se encuentre en el intervalo  $-5\ 093$  a

–5 190.) Aunque los **residuos** [las desviaciones de los valores experimentales  $\ln(P/\text{torr})$  a partir de los valores calculados mediante el ajuste de línea recta] son pequeños, observe que la gráfica de los residuos es más o menos parabólica con residuos positivos en relación con los tres puntos de la mitad y residuos negativos con los puntos primero y final. Esto indica que los datos se ajustan un poco mejor a una línea curva que a una línea recta. (Se sabe que  $\Delta H_m$  no es en realidad constante, y se han hecho otras dos aproximaciones.) Para los datos que tienen errores aleatorios en la parte superior del ajuste de línea recta, los residuos son aleatoriamente positivos y negativos. [Otra manera en la que Excel obtiene los coeficientes de un ajuste de línea recta es introducir las fórmulas =SLOPE(D3:D7,E3:E7) y =INTERCEPT(D3:D7,E3:E7) en dos celdas vacías. Una tercera manera es graficar los datos con una gráfica XY (Dispersión) que grafica sólo los puntos de datos. Luego agregue una línea de tendencia a la gráfica, como se vio en la sección 5.6.]

Como se graficó  $\ln(P/\text{torr})$  contra  $1/T$ , la pendiente tiene unidades  $\text{K}^{-1}$ . Así,  $-5\,141.2\text{ K}^{-1} = -\Delta H_m/R$ , y

$$\Delta H_m = (5\,141.2\text{ K}^{-1})(8.3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) = 42.75\text{ kJ/mol}$$

Como se observó en el problema 6.60, un ajuste por mínimos cuadrados supone que los puntos de datos y tienen más o menos la misma precisión relativa. Como son los valores de  $P$  y no los valores de  $\ln(P/\text{torr})$  los que se midieron y los que tienen más o menos la misma precisión relativa, el procedimiento de linealizar los datos tomando logaritmos no es la mejor forma de obtener un  $\Delta H_m$  exacto. La mejor manera de tratar los datos es reducir al mínimo las sumas de los cuadrados de las desviaciones de los valores  $P$ . Esto es fácil en Excel con Solver (sección 6.4) y con los parámetros del ajuste de línea recta como estimaciones iniciales. Se encontró a partir del ajuste lineal que  $\ln(P/\text{torr}) \approx m(1/T) + b$ , de modo que  $P/\text{torr} \approx e^{b+m/T}$ . Introduzca los valores de ajuste de línea recta 20.43627 para  $b$  y  $-5\,141.24$  para  $m$  en las celdas F10 y G10. Introduzca la fórmula =EXP(\$F\$10+\$G\$10/B3) en F3 y cópiela de F4 a F7. Los valores ajustados y experimentales de  $P$  están en las columnas F y C, respectivamente, por lo que, para obtener los cuadrados de los residuos, se introduce = (F3-C3)^2 en G3 y se copia de G4 a G7. Se pone la suma de los cuadrados de los residuos en G8. Después se reduce al mínimo G8

	A	B	C	D	E	F	G
1	presión de vapor H <sub>2</sub> O s. mín. cuadr.						
2	t <sub>90</sub> /C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P(ajust. exp.)	res. cuadr.
3	39.99	313.14	55.364	4.01393	0.003193	55.58574	0.04917
4	49.987	323.137	92.592	4.5282	0.003095	92.37595	0.046677
5	59.984	333.134	149.51	5.00736	0.003002	148.9069	0.363762
6	69.982	343.132	233.847	5.45467	0.002914	233.4571	0.152036
7	79.979	353.129	355.343	5.87308	0.002832	356.7985	2.118484
8						suma res. cuadr.	2.73013
9						b	m
10						20.43627	-5141.24

**Figura 7.8**

Hoja de cálculo para determinar  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ . La imagen inferior muestra las fórmulas.

	A	B	C	D	E	F	G
1	presión de vapor						
2	t <sub>90</sub> /C	T/K	P/torr	ln P/torr	1/T	P(ajust. exp.)	res. cuadr.
3	=40-0.01	=A3+273.15	55.364	=LN(C3)	=1/B3	=EXP(\$F\$10+\$G\$10/B3)	=(F3-C3)^2
4	=50-0.013	=A4+273.15	92.592	=LN(C4)	=1/B4	=EXP(\$F\$10+\$G\$10/B4)	=(F4-C4)^2
5	=60-0.016	=A5+273.15	149.51	=LN(C5)	=1/B5	=EXP(\$F\$10+\$G\$10/B5)	=(F5-C5)^2
6	=70-0.018	=A6+273.15	233.847	=LN(C6)	=1/B6	=EXP(\$F\$10+\$G\$10/B6)	=(F6-C6)^2
7	=80-0.021	=A7+273.15	355.343	=LN(C7)	=1/B7	=EXP(\$F\$10+\$G\$10/B7)	=(F7-C7)^2
8						suma res. cuadr.	=SUM(G3:G7)
9						b	m
10						20.43627	-5141.24

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

con Solver cambiando F10 y G10. El resultado es semejante a  $m = -5\ 111.26$  y  $b = 20.34821$ . La suma de los cuadrados de los residuos se redujo de 2.73 para los parámetros del ajuste lineal a 0.98, por lo que se obtuvo un ajuste mucho mejor. Con la pendiente revisada, se obtiene  $\Delta H_m = 42.50$  kJ/mol, que concuerda mucho mejor con el valor más preciso de la bibliografía: 42.47 kJ/mol.

[Una alternativa al Solver es un ajuste por mínimos cuadrados lineal ponderado; véase R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **63**, 10 (1986).]

### Ejercicio

Configure la hoja de cálculo de la figura 7.8 y use Solver para verificar los valores de ajuste no lineal de  $m$  y  $b$  dados en este ejemplo.

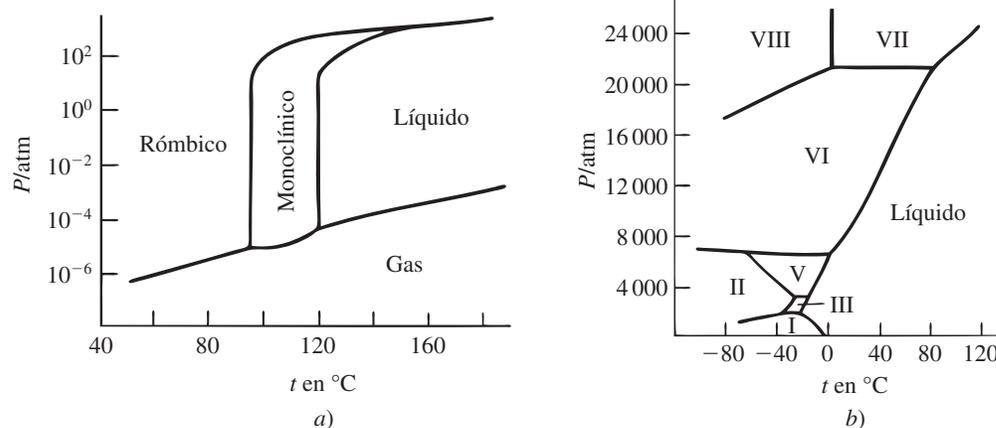
## 7.4 TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Muchas sustancias tienen más de una forma sólida. Cada una de estas formas tiene una estructura cristalina diferente y es estable termodinámicamente sobre ciertos intervalos de  $T$  y  $P$ . Este fenómeno se denomina *polimorfismo*. En los elementos, el polimorfismo se conoce como *alotropía*. Recuerde de la sección 5.7 que, al encontrar la entropía convencional de una sustancia, se debe tomar en cuenta cualquier transición de fase sólido-sólido. (El polimorfismo es muy común en los cristales de fármacos. El medicamento polimorfo que se obtiene depende de los detalles del proceso de fabricación, y la forma más estable con  $T$  y  $P$  dadas puede no ser la forma que cristaliza. Diferentes polimorfos quizá tengan diferentes solubilidades, y actividades biológicas muy distintas. Véase A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, 18 de junio de 2007, p. 17.)

Parte del diagrama de fase del azufre se muestra en la figura 7.9a). A 1 atm, el calentamiento lento de azufre ortorrómbico (sólido) lo transforma a 95°C en azufre monoclinico (sólido). El punto de fusión estándar del azufre monoclinico es 119°C. La estabilidad de azufre monoclinico se confina a una región cerrada del diagrama  $P$ - $T$ . Advierta la existencia de tres *puntos triples* (puntos de tres fases) en la figura 7.9a): equilibrio ortorrómbico-monoclinico-vapor a 95°C, equilibrio monoclinico-líquido-vapor a 119°C y equilibrio ortorrómbico-monoclinico-líquido a 151°C. Con presiones por arriba de las de la figura 7.9a), se han observado otras 10 fases sólidas del azufre (*Young*, sección 10.3).

Si el azufre ortorrómbico se calienta con rapidez a 1 atm, se funde a 114°C en azufre líquido, sin transformarse primero en azufre monoclinico. Aunque el azufre ortorrómbico es termodinámicamente inestable entre 95°C y 114°C a 1 atm, puede existir durante periodos breves en estas condiciones, donde su  $G_m$  es mayor que la del azufre monoclinico.

Se dice que una fase  $\alpha$  es **metaestable** respecto de una fase  $\beta$  con  $T$  y  $P$  dadas si  $G_m^\alpha > G_m^\beta$  a esas  $T$  y  $P$ , y si la velocidad de conversión de  $\alpha$  en  $\beta$  es lo bastante lenta para permitir que  $\alpha$  exista por un periodo significativo. El diamante es otro ejemplo de metaestabilidad además del



**Figura 7.9**

a) Parte del diagrama de fase del azufre. La escala vertical es logarítmica. (Al azufre ortorrómbico se le suele llamar, de manera incorrecta, azufre rómbico.) b) Una parte del diagrama de fase de  $H_2O$  a presión elevada.

azufre ortorrómbico. Los datos del apéndice muestran que  $G_m$  del diamante es mayor que  $G_m$  del grafito a 25°C y 1 atm. Otros ejemplos son líquidos enfriados por debajo de sus puntos de congelamiento (líquidos **superenfriados**) o calentados por arriba de sus puntos de ebullición (líquidos **supercalentados**), y gases enfriados por debajo de sus temperaturas de condensación (vapores *supersaturados*). Se puede superenfriar agua a  $-40^\circ\text{C}$  y sobrecalentarla a  $280^\circ\text{C}$  a 1 atm. La figura 7.10 grafica algunas propiedades del agua líquida a 1 atm para el intervalo de temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ . Si no hay partículas de polvo se puede comprimir vapor de agua a  $0^\circ\text{C}$  hasta cinco veces la presión de vapor líquido antes de que ocurra condensación.

La temperatura de la región más baja de la atmósfera (la *tropósfera*) disminuye con la altura creciente (figura 14.17). Las gotas de agua líquida en la mayoría de las nubes troposféricas arriba de 2 o 3 km de altura están superenfriadas. Sólo cuando la temperatura alcanza  $-15^\circ\text{C}$  las gotas de las nubes empiezan a congelarse en cantidades significativas.

Por lo común, un sólido no se supercalienta arriba de su punto de fusión. Las simulaciones de computadora de sólidos indican que la superficie de un sólido empieza a fundirse por debajo del punto de fusión para dar una película de superficie similar a un líquido delgado cuyas propiedades son intermedias entre las del sólido y las del líquido, y cuyo espesor aumenta a medida que se acerca el punto de fusión. Se observa esta **fusión de superficie** en Pb, Ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y bifenilo. En la superficie (110) de Pb, la película de superficie líquida tiene un grosor de  $10 \text{ \AA}$  a 10 K por debajo del punto de fusión de Pb, y de  $25 \text{ \AA}$  a 1 K debajo del punto de fusión. “La fusión de superficie se observa ahora en muchas clases de sólidos; es la manera en que se funden virtualmente todos los sólidos”. [J. G. Dash, *Contemp. Phys.*, **43**, 427 (2002); véase también Dash, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1737 (1999); R. Rosenberg, *Physics Today*, diciembre de 2005, p. 50.]

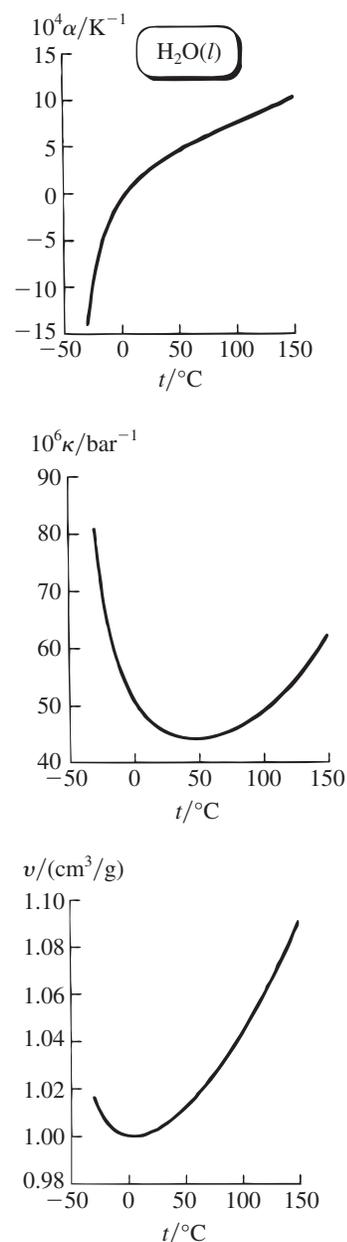
Se ha observado el sobrecalentamiento de sólidos que no tienen una superficie externa libre. Ejemplos son cristales de plata con baño de oro y granos de hielo en presencia de  $\text{CH}_4(\text{g})$  a 250 bar [L. A. Stern *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2627 (1998)]. El metano forma un compuesto hidratado en la superficie del hielo, lo que permite el sobrecalentamiento.

El burbujeo que ocurre durante la ebullición es un fenómeno de no equilibrio. Las burbujas aparecen en lugares donde la temperatura del líquido excede el punto de ebullición (es decir, el líquido está sobrecalentado) y la presión de vapor del líquido excede la presión en el líquido. (La tensión superficial hace que la presión dentro de la burbuja exceda la presión de sus alrededores; véase la sección 7.8.) El helio líquido II tiene una conectividad térmica muy alta, lo cual evita que se formen puntos calientes locales. Cuando el helio II se vaporiza en su punto de ebullición, no burbujea.

Algunos físicos especulan que el universo puede existir en la actualidad en un estado de alta energía y falso vacío que está separado por una barrera de energía del estado de vacío verdadero de energía inferior. Si esto es así, hay una ligera probabilidad de que el universo experimente de forma espontánea una transición de fase hacia un verdadero estado de vacío. La transición empezaría en una ubicación particular y se propagaría por todo el universo a casi la velocidad de la luz. En el estado de verdadero vacío, las leyes de la física diferirían de las del estado de falso vacío (P. Davies, *The Last Three Minutes*, Basic Books, 1994, cap. 10). “El decaimiento del vacío es la máxima catástrofe ecológica ... después del decaimiento del vacío ... la vida como la conocemos [es] imposible” [S. Coleman y F. DeLuccia, *Phys. Rev. D*, **21**, 3305 (1980)]. Incluso se ha sugerido que, igual a como un diminuto cristal de hielo dejado caer en agua superenfriada sirve como núcleo para la formación de hielo, una alta concentración de energía producida en un experimento de choque de físicos de partículas puede servir de núcleo para una transición de fase en el estado de vacío verdadero, lo que destruiría de esa manera el universo como se le conoce. Como las energías producidas por los físicos de partículas son menores que las energías más altas que ocurren de manera natural en los rayos cósmicos, tal accidente catastrófico de laboratorio es en extremo improbable [P. Hut y M. Rees, *Nature*, **302**, 508 (1983); M. Rees, *Our Final Hour*, Basic Books, 2003, cap. 9.]

El diagrama de fases del agua es en realidad mucho más complejo que el que se muestra en la figura 7.1. Con presiones elevadas, la forma conocida del hielo no es estable y existen otras formas [figura 7.9b)]. Observe la existencia de varios puntos triples a alta presión y el alto punto de congelación del agua a  $P$  elevada.

El hielo común es el hielo Ih (donde la h representa hexagonal y describe la estructura del cristal). En la figura 7.9b) no se muestran las formas metaestables del hielo Ic (cúbico) (obtenido por condensación de vapor de agua por debajo de  $-80^\circ\text{C}$ ) y los hielos IV y XII [C. Lobban *et al.*, *Nature*, **391**, 268 (1998)], las cuales existen en la misma región que el hielo V. Tampoco



**Figura 7.10**

Expansividad térmica  $\alpha$ , compresibilidad isotérmica  $\kappa$  y volumen  $v$  específico de agua líquida a 1 atm graficada contra temperatura. Debajo de  $0^\circ\text{C}$ , el agua está superenfriada.

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

se muestran las formas de baja temperatura del hielo IX y el hielo XI, y la forma de muy alta presión de hielo X, la totalidad de cuyas fronteras de fase no están bien establecidas. En 2006 se reportaron las formas de hielo de baja temperatura XIII y XIV [C. G. Salzmann *et al.*, *Science*, **311**, 1758 (2006)]. Además de las formas cristalinas de los hielos I a XIV, existen al menos dos formas amorfas de hielo. Las estructuras de las diversas formas de hielo se analizan en *Franks*, vol. 1, pp. 116-129; V. F. Petrenko y R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999, cap. 11; [www.lsbu.ac.uk/water/phase.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html).

La trama de la novela de Kurt Vonnegut *Cat's Cradle* (Dell, 1963), escrita cuando sólo se conocían los hielos I a VIII, implica el descubrimiento del hielo IX, una forma que se suponía que existía a 1 atm con un punto de fusión de 114°F, en relación con la cual el agua líquida es inestable. El hielo IX trae la destrucción de la vida en la Tierra. (Bernard, hermano de Kurt Vonnegut, ayudó a desarrollar el método de nubes superenfriadas sembradas con cristales de AgI para inducir la formación del hielo e incrementar la probabilidad de nieve o lluvia.)

Las propiedades de las materias a altas presiones son de interés obvio para los geólogos. Algunas presiones en la Tierra son de  $10^3$  bar en la parte profunda del océano,  $10^4$  bar en los límites entre la corteza y el manto,  $1.4 \times 10^6$  bar en los límites entre el manto y el núcleo, y  $3.6 \times 10^6$  bar en el centro de la Tierra. La presión en el centro del Sol es de  $10^{11}$  bar.

La materia se ha estudiado en el laboratorio a presiones que superan los  $10^6$  bar. Estas presiones se producen en una *celda del yunque del diamante*, en la cual la muestra se comprime mecánicamente entre las caras pulidas de dos diamantes. Como los diamantes son transparentes, es posible estudiar las propiedades ópticas de la muestra comprimida. La celda de yunque de diamante es lo bastante pequeña para caber en la mano, y las caras de diamante que comprimen la muestra tienen un diámetro menor de 1 mm. Para detectar una transición de fase y encontrar la estructura de una nueva fase formada en una celda de yunque de diamante suele usarse difracción de rayos X. La presión se encuentra a partir del corrimiento inducido por presión en las líneas espectrales de una esquirra diminuta de rubí que se incluye en la celda de muestra. Se han obtenido presiones de 5 megabar con una celda de yunque de diamantes [A. L. Ruoff *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4342 (1992)]. Los cálculos teóricos indican que, con presiones lo bastante elevadas, todo sólido se convierte en una forma metálica. Esto se verificó con  $I_2$ , CsI, Xe, S y oxígeno.

El hidrógeno sólido metálico se ha denominado “el santo grial de la física de altas presiones”. Las estimaciones teóricas de la presión requerida varían de manera amplia. El hidrógeno sólido se ha comprimido hasta 3.4 megabar sin que se metalice. [C. Narayana *et al.*, *Nature*, **393**, 46 (1998)]. Se ha especulado que, una vez que se forme el hidrógeno sólido, se podría mantener en forma metálica metaestable cuando se liberara la presión y serviría como material de estructura ligero para construir objetos como automóviles. El hidrógeno metálico sólido podría ser un superconductor a bajas temperaturas. Aunque no se ha obtenido hidrógeno sólido metálico, se formó hidrógeno líquido metálico muy brevemente a 1.4 Mbar y 2 600 K mediante compresión de ondas de choque [W. J. Nellis *et al.*, *Phys. Rev. B*, **59**, 3434 (1999)]. El planeta Júpiter es 90% hidrógeno y, con las presiones y temperaturas tan altas de su interior, es probable que gran parte de este hidrógeno exista en estado líquido metálico, lo que daría origen al campo magnético de Júpiter ([www.llnl.gov/str/Nellis.html](http://www.llnl.gov/str/Nellis.html)).

**EJEMPLO 7.7 Estabilidad de fase**

A 25°C y 1 bar, las densidades del diamante y el grafito son  $\rho_{di} = 3.52 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_{gr} = 2.25 \text{ g/cm}^3$ . Con los datos del apéndice encuentre la presión mínima necesaria para convertir grafito en diamante a 25°C. Indique cualquier aproximación que realice.

Como se advirtió en la sección 7.2, la fase estable es aquella con la  $G_m$  más baja. Los valores de  $\Delta_r G^\circ$  del apéndice muestran que, para la transformación diamante  $\rightarrow$  grafito a 25°C y 1 bar,

$$\Delta G^\circ = -2.90 \text{ kJ/mol} = G_{m,gr}(1 \text{ bar}) - G_{m,di}(1 \text{ bar})$$

Así, con  $T$  y  $P$  ambiente, el grafito es la fase estable y el diamante es metaestable.

¿Cómo afecta el cambio de presión a  $G_m$  y a la estabilidad relativa de las dos formas? De  $dG_m = -S_m dT + V_m dP$ , se tiene  $(\partial G_m / \partial P)_T = V_m = M/\rho$ , donde  $M$  es la masa molar o peso molecular. La densidad más baja del grafito hace que  $V_m$  del grafito sea mayor que  $V_m$  del diamante, de modo que  $G_m$  del grafito aumenta más rápido que  $G_m$  del diamante cuando  $P$  se incrementa, y a la larga el diamante se vuelve la fase más estable. Con la presión  $P_2$  a la cual ocurre la transición de fase de grafito a diamante, se tiene  $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$ .

Al integrar  $dG_m = V_m dP$  ( $T$  constante) con  $T$  constante e ignorando el cambio de  $V_m$  con la presión, se tiene

$$G_m(P_2) = G_m(P_1) + V_m(P_2 - P_1)$$

La sustitución de esta ecuación en  $G_{m,gr}(P_2) = G_{m,di}(P_2)$  y el uso de  $V_m = M/\rho$  producen

$$G_{m,gr}(P_1) + V_{m,gr}(P_2 - P_1) = G_{m,di}(P_1) + V_{m,di}(P_2 - P_1)$$

$$P_2 - P_1 = \frac{G_{m,gr}(P_1) - G_{m,di}(P_1)}{V_{m,di} - V_{m,gr}} = \frac{-2900 \text{ J/mol}}{(12.01 \text{ g/mol})(3.52^{-1} - 2.25^{-1})(\text{cm}^3/\text{g})}$$

$$P_2 - P_1 = 1506 \text{ J/cm}^3$$

$$P_2 - 1 \text{ bar} = 1506 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \frac{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 14900 \text{ atm}$$

$$P_2 = 14900 \text{ atm} = 15100 \text{ bar}$$

Así, arriba de 15.1 kbar, se predice que el diamante tiene la fase más estable. Cuando se permite la dependencia de la presión  $V_m$ , la presión de transición calculada se convierte en 16.3 kbar. En realidad, al igual que el diamante persistirá de manera indefinida con  $T$  y  $P$  ambiente aunque sea metaestable respecto del grafito, éste persistirá de manera indefinida a temperatura y presión ambiente por arriba de 16.3 kbar. La conversión de grafito en diamante se realiza en el laboratorio al incrementar tanto  $P$  como  $T$  en presencia de un catalizador. Hay una gran barrera de energía de activación (sección 16.8) implicada en convertir la “infinita” estructura de enlace covalente bidimensional del grafito en la “infinita” estructura covalente tridimensional del diamante. La termodinámica no dice nada acerca de las velocidades de los procesos.

## Ejercicio

El punto triple sólido-líquido-gas del carbono se encuentra en 5 000 K y 100 bar, y el punto triple de diamante-grafito-líquido, en 4 900 K y  $10^5$  bar. La línea de fusión del grafito muestra una temperatura máxima, y la línea de fusión del diamante tiene una  $dP/dT$  positiva a temperaturas más bajas y muestra una temperatura máxima a  $T$  más alta. El punto crítico es aproximadamente 6 800 K y  $2 \times 10^4$  bar. Dibuje el diagrama de fase del carbono con una escala logarítmica para la presión. [Respuesta: Véase F. P. Bundy *et al.*, *Carbon*, **34**, 141 (1996); X. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 185 701 (2005).]

Son comunes las transiciones sólido-sólido de un componente entre diferentes formas estructurales. Las transiciones de fase líquido-líquido de un componente son raras pero ocurren en  $^3\text{He}$  y  $^4\text{He}$  (sección 7.5), y hay cierta evidencia de tales transiciones de fase en azufre líquido, selenio y yodo [P. F. McMillan *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 415 101 (2007)].

## 7.5 TRANSICIONES DE FASE DE ORDEN SUPERIOR

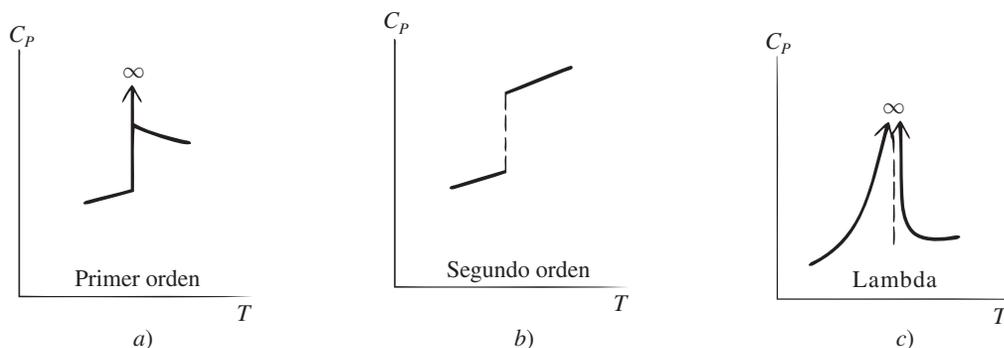
En las transiciones de fase en equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes analizadas en las secciones 7.2 a 7.4, la transición se acompaña de una transferencia de calor  $q_p \neq 0$  entre los sistemas y los alrededores; asimismo, el sistema por lo general experimenta un cambio de volumen. Tales transiciones  $\Delta H \neq 0$  se denominan de **primer orden** o **discontinuas**.

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

## Figura 7.11

$C_p$  contra  $T$  en la región de: a) una transición de primer orden; b) una transición de segundo orden; c) una transición lambda. En algunas transiciones lambda,  $C_p$  tiende a un valor finito muy grande (en lugar de  $\infty$ ) a la temperatura de transición.



En una transición de primer orden se observa que  $C_p = (\partial H/\partial T)_p$  de las dos fases difiere.  $C_p$  quizá aumente (como en la transición de hielo a agua) o disminuya (como en agua  $\rightarrow$  vapor) al ir de la fase de baja  $T$  a la de  $T$  elevada (véase la figura 2.15). Justo en la temperatura de transición,  $C_p = dq_p/dT$  es infinita, pues el calor latente distinto de cero es absorbido por el sistema sin cambio de temperatura [figura 7.11a)].

Ciertas transiciones de fase especiales ocurren con  $q_p = \Delta H = T \Delta S = 0$  y con  $\Delta V = 0$ . Éstas se denominan transiciones de **orden superior** o **continuas**. En este tipo de transición, la ecuación de Clapeyron  $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V)$  no significa nada. En una transición de orden superior,  $\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P \Delta V = 0$ . Las transiciones de orden superior conocidas son transiciones de segundo orden o transiciones lambda.

Una transición de *segundo orden* se define como aquella donde  $\Delta H = T \Delta S = 0$ ,  $\Delta V = 0$ , y  $C_p$  no se vuelve infinita a la temperatura de transición, pero cambia en una cantidad finita [figura 7.11b)]. Las únicas transiciones de segundo orden conocidas son aquellas entre  $^3\text{He B}$  líquido y  $^3\text{He N}$  líquido, entre  $^3\text{He A}$  líquido y  $^3\text{He N}$  líquido (J. Wilks y D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, 2a. ed., Oxford, 1987, cap. 9), y entre la conductividad normal y la superconductividad de ciertos metales. Algunos metales, por ejemplo, Hg, Sn, Pb o Al, se vuelven superconductores con resistencia eléctrica cero al enfriarse a temperaturas características (4.2 K para Hg a 1 atm).

Una *transición lambda* es aquella en la que  $\Delta H = T \Delta S = 0 = \Delta V$  a la temperatura de punto lambda  $T_\lambda$  y  $C_p$  muestra uno de los siguientes dos comportamientos: a)  $C_p$  tiende a infinito conforme  $T_\lambda$  se aproxima desde arriba y desde abajo [figura 7.11c)], o b)  $C_p$  tiende a un valor finito muy grande cuando  $T_\lambda$  se aproxima desde arriba y abajo y la pendiente  $\partial C_p/\partial T$  es infinita a  $T_\lambda$  (véase el problema 7.44). La forma de la curva  $C_p$  contra  $T$  se asemeja a la letra griega  $\lambda$  (lambda). Ejemplos de transiciones lambda incluyen la transición entre helio líquido I y helio líquido II en  $^4\text{He}$ ; la transición entre ferromagnetismo y paramagnetismo en metales como Fe o Ni; y otras transiciones de orden-desorden en ciertas aleaciones, por ejemplo,  $\beta$ -latón, y en ciertos compuestos, por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HF y  $\text{CH}_4$ . (Algunas personas usan el término transición de segundo orden como sinónimo de transición de orden superior.)

Cuando  $^4\text{He}$  líquido se enfría, conforme la temperatura cae por abajo de la temperatura lambda  $T_\lambda$  (cuyo valor depende en parte de la presión y es de alrededor de 2 K), una parte sustancial de los átomos entra en un estado superfluido en el cual fluyen sin fricción interna. Cuanto más abajo esté la temperatura de  $T_\lambda$ , tanto mayor será la fracción de átomos en el estado superfluido. (Éste es un efecto mecanocuántico.) El helio por debajo de  $T_\lambda$  se denomina fase de helio II. La  $C_p$  de  $^4\text{He}$  líquido se midió hasta dentro de  $2 \times 10^{-9}$  K de  $T_\lambda$  en un experimento de 1992 en el transbordador espacial *Columbia*, lo que eliminó los efectos perturbadores de la gravedad. Respecto de los resultados, véase el problema 7.44.

El  $\beta$ -latón es una mezcla casi equimolar de Zn y Cu; por simplicidad, se va a suponer una mezcla exactamente equimolar. En la estructura cristalina cada átomo está rodeado por ocho vecinos cercanos que yacen en las esquinas de un cubo. Las fuerzas interatómicas son tales que la regla de átomos de más baja energía en el cristal es una estructura por completo ordenada con cada átomo de Zn rodeado por ocho átomos de Cu y cada átomo de Cu rodeado por ocho átomos de Zn. (Imagine dos arreglos cúbicos interpenetrados, uno de átomos de Cu y otro de átomos de Zn.) En el límite del cero absoluto, ésta es la estructura cristalina. Cuando la aleación se calienta desde  $T$  cercana a cero, parte de la energía agregada se usa para intercambiar al azar átomos de

Cu y Zn. El grado de desorden aumenta conforme  $T$  se incrementa. Este aumento es un fenómeno *cooperativo*, en el que, cuanto mayor es el desorden, tanto más fácil energéticamente es producir desorden adicional. La velocidad de cambio en el grado de desorden respecto de  $T$  aumenta cuando hay proximidad con la temperatura de punto lambda  $T_\lambda = 739$  K, y esta velocidad se vuelve infinita a  $T_\lambda$ , lo que hace infinita a  $C_p$  en  $T_\lambda$ .

En  $T_\lambda$ , todo el orden de largo alcance en el sólido desaparece, lo que significa que un átomo ubicado en un sitio que en un principio estaba ocupado por un átomo de Cu a 0 K es ahora tan probable que sea un átomo Zn o un átomo Cu. Sin embargo, en  $T_\lambda$  aún queda cierto orden de corto alcance, lo que significa que es todavía un poco más probable que 50% de un vecino dado de un átomo de Cu sea un átomo de Zn (véanse la figura 7.12 y el problema 7.42). El orden de corto alcance desaparece al final a una temperatura un poco arriba de  $T_\lambda$ ; cuando esto sucede, los ocho átomos que rodean al átomo de Cu tendrán un promedio de cuatro átomos de Zn y cuatro átomos de Cu. En  $T_\lambda$ , la velocidad del cambio tanto de orden de corto alcance como la del orden de largo alcance respecto de  $T$  es infinita.

En el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido, cada ion  $\text{NH}_4^+$  está rodeado por ocho iones  $\text{Cl}^-$  en las esquinas de un cubo. Los cuatro protones de un ion  $\text{NH}_4^+$  yacen sobre líneas que van desde N hasta cuatro de los ocho iones  $\text{Cl}^-$ . Hay dos orientaciones equivalentes de un ion  $\text{NH}_4^+$  respecto de los iones  $\text{Cl}^-$  de los alrededores. En  $T$  muy baja, todos los iones de  $\text{NH}_4^+$  tienen la misma orientación. Cuando  $T$  se incrementa, las orientaciones de  $\text{NH}_4^+$  se vuelven más y más aleatorias. Esta transición de orden-desorden es una transición lambda. [La situación en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se complica por el hecho de que una transición de primer orden muy pequeña se superpone a la transición lambda; véase B. W. Weiner y C. W. Garland, *J. Chem. Phys.*, **56**, 155 (1972).]

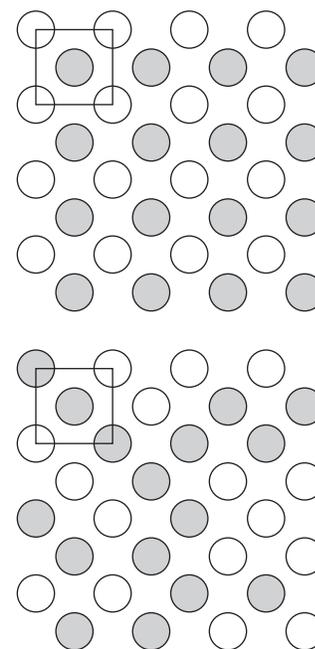
Advierta que los efectos de una transición lambda ocurren sobre un intervalo de temperaturas. (En  $\beta$ -latón se observa un exceso significativo de capacidad calorífica desde aproximadamente 450 K hasta cerca de 850 K. Muchas otras transiciones lambda muestran efectos sobre intervalos de temperatura mucho más cortos.) En cualquier momento durante una transición lambda, *sólo está presente una fase*. La naturaleza de estos cambios de fase cambia de manera continua conforme  $T$  se incrementa. En cambio, los efectos de una transición de fase de primer orden ocurren a una sola temperatura, y durante la transición *están presentes dos fases* (con estructuras diferentes, valores de  $V_m$  diferentes y valores de  $H_m$  distintos).

## 7.6 SUPERFICIES Y NANOPARTÍCULAS

Las moléculas en la superficie de una fase están en un ambiente diferente que aquellas en el interior de la fase, y ahora se considerarán los efectos de superficie. Éstos son de enorme importancia industrial y biológica. Muchas reacciones ocurren con mayor facilidad en las superficies de catalizadores, y se usa catálisis heterogénea para sintetizar muchos compuestos químicos industriales. Temas como lubricación, corrosión, adhesión, detergencia y reacciones de celdas electroquímicas implican efectos de superficie. Muchos productos industriales son coloides (sección 7.9) con grandes áreas superficiales. El problema del funcionamiento de las membranas de las células biológicas pertenece a la ciencia de las superficies.

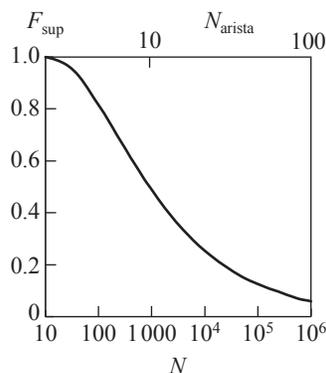
Cuanto más pequeño es un objeto, tanto mayor es el porcentaje de átomos (o moléculas) en la superficie. En la figura 7.13 se muestra la fracción  $F_{\text{sup}}$  de átomos en la superficie del cubo de un cubo metálico que contenga  $N$  átomos. El número de átomos a lo largo de una arista del cubo es  $N^{1/3} = N_{\text{arista}}$ , y se muestra en la parte superior de la figura. En un átomo de metal con un diámetro de 0.3 nm, los valores  $N_{\text{arista}} = 10$  y  $N_{\text{arista}} = 100$  corresponden a longitudes de arista de 3 nm y 30 nm, respectivamente.

Los átomos o moléculas en el interior de un sólido o un líquido sienten las atracciones de los átomos y moléculas cercanos en todos los lados, pero los átomos o moléculas en la superficie experimentan menos atracciones y por ello están ligados con menor fuerza que aquellos en el interior. Por tanto, a medida que decrece el tamaño de una nanopartícula sólida, la fracción creciente de átomos en la superficie produce una



**Figura 7.12**

Análogo bidimensional de  $\beta$ -latón. La figura superior corresponde al cero absoluto, donde los cuatro vecinos contiguos de cada átomo de Cu (sombreados) son átomos de Zn (no sombreados). La figura inferior corresponde a  $T_\lambda$ , donde la mitad de los sitios que estaban ocupados por átomos de Cu a  $T = 0$  ahora son ocupados por átomos Zn (y viceversa). Sin embargo, permanece cierto orden de corto alcance con  $T_\lambda$ , pues más de la mitad de los pares vecinos contiguos contiene un átomo de Cu y un átomo de Zn.

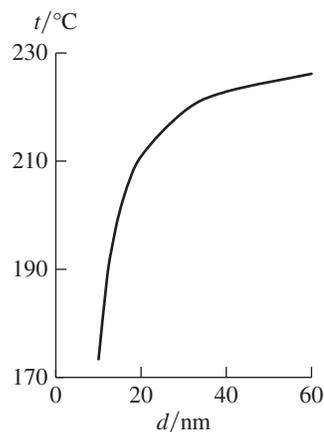


**Figura 7.13**

Fracción de átomos en la superficie de un cubo metálico como una función del número  $N$  de átomos en el cubo.  $N_{\text{arista}}$  es el número de átomos a lo largo de una arista del cubo. Se supone que el metal tiene una estructura cúbica simple. En cuanto a la fórmula para calcular  $F_{\text{sup}}$ , véase E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 583 (2006).

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies



**Figura 7.14**

Punto de fusión de Sn como función del diámetro de partícula. La gráfica se basa en la ecuación teórica del punto de fusión. Los puntos de fusión observados a diversos tamaños están en buena concordancia con esta curva [véase S. L. Lai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 99 (1996)].

disminución en el punto de fusión y una reducción en la entalpía de la fusión. Por ejemplo, una partícula de Sn macroscópica se funde a 232°C, y la dependencia del tamaño de su punto de fusión se muestra en la figura 7.14. La entalpía de fusión de Sn macroscópico es 58.9 J/g, y varía con el diámetro de la partícula como sigue [S. L. Lai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 99 (1996)]: 55 J/g a 60 nm, 49 J/g a 40 nm y 35 J/g a 20 nm.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de nanopartículas varía con el tamaño. Por ejemplo, el oro macroscópico no es un buen catalizador, pero las partículas de oro de 2 a 3 nm son buenos catalizadores en muchas reacciones. En tamaños por abajo de 2 nm, el oro se vuelve un buen aislante en vez de un buen conductor eléctrico.

Las propiedades y aplicaciones de los nanomateriales son en la actualidad un área importante de investigación científica.

La termodinámica clásica trata propiedades como el punto de fusión y la entalpía de fusión como constantes. Cuando los tamaños de partículas se vuelven más y más pequeños, la termodinámica se vuelve menos y menos aplicable. La regla de fases no se aplica en los tamaños nanoscópicos.

Los efectos de superficie son importantes no sólo en nanopartículas sino también en sistemas macroscópicos. Las siguientes dos secciones abordan los efectos de superficie en sistemas macroscópicos.

## 7.7 LA REGIÓN DE INTERFASE

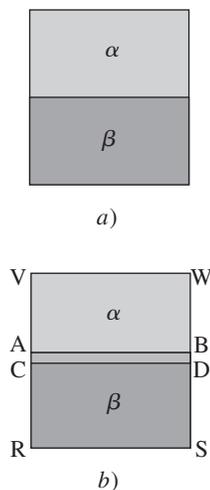
Cuando se consideran los efectos de superficie, es claro que la fase no es estrictamente homogénea por completo. Por ejemplo, en un sistema compuesto de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [figura 7.15a)], las moléculas en o muy cerca de la región de contacto de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tienen un ambiente molecular diferente que las moléculas en el interior de cualquiera de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en la cual las moléculas interactúan con moléculas de ambas fases se denomina **capa interfacial**, **capa de superficie** o **región de interfase**. Esta región es de unas cuantas moléculas de espesor si no están presentes iones. (Las fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras son insignificantes más allá de aproximadamente 3 diámetros moleculares; véase la sección 2.11.) El término **interfase** se refiere a la manifiesta superficie de frontera geométrica bidimensional que separa las dos fases.

La figura 7.15b) es un dibujo esquemático de una sección transversal de un sistema de dos fases con una interfase plana. Todas las moléculas entre los planos VW y AB tienen el mismo ambiente y son parte de la **fase total**  $\alpha$ . Todas las moléculas entre los planos CD y RS tienen el mismo ambiente y son parte de la fase total  $\beta$ . La capa interfacial (cuyo espesor se exagera de manera burda en la figura) consiste en las moléculas entre los planos AB y CD.

Como la capa interfacial es sólo de unos cuantos diámetros moleculares de espesor, por lo común sólo una fracción muy pequeña de las moléculas de un sistema macroscópico está en esta capa, y la influencia de los efectos de superficie sobre las propiedades del sistema es en esencia insignificante. Las secciones 7.7 a 7.9 consideran sistemas donde los efectos de superficie son significativos; por ejemplo, sistemas coloidales, donde la razón entre superficie y volumen es alta.

La capa interfacial es una región de transición entre las fases totales  $\alpha$  y  $\beta$ , y no es homogénea. En cambio, sus propiedades varían respecto de aquellas características de la fase total  $\alpha$  a las características de la fase total  $\beta$ . Por ejemplo, si  $\beta$  es una solución líquida y  $\alpha$  es el vapor en equilibrio con la solución, cálculos de mecánica estadística aproximados y argumentos físicos indican que la concentración  $c_i$  de la componente  $i$  quizá varíe con  $z$  [la coordenada vertical en la figura 7.15b)] en una de las maneras indicadas en la figura 7.16. Las líneas discontinuas marcan las fronteras de la capa interfacial y corresponden a los planos AB y CD en la figura 7.15b). Cálculos de mecánica estadística y el estudio de la luz reflejada en las interfaces indican que la capa interfacial entre un líquido puro y su vapor es por lo común de aproximadamente tres diámetros moleculares de grueso. Para interfaces sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-gas, la transición entre las fases totales suele ser más abrupta que para la interfase líquido-vapor de la figura 7.16.

Debido a la diferencia en las interacciones intermoleculares, las moléculas en la región de interfase tienen una energía de interacción intermolecular promedio diferente que las moléculas



**Figura 7.15**

a) Sistema de dos fases. b) Capa interfacial entre dos fases totales.

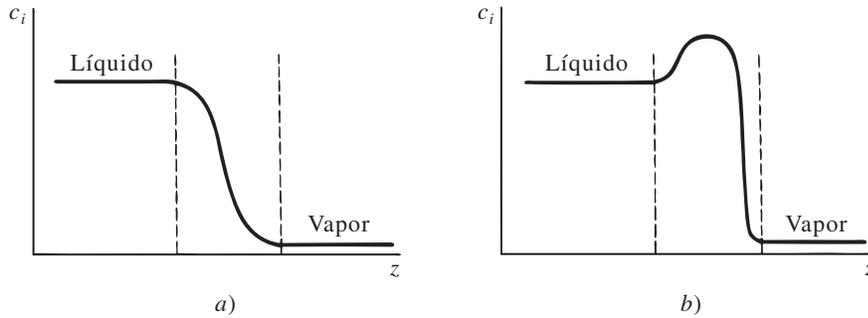


Figura 7.16

Cambio en la concentración de un componente al ir de la fase de líquido total a la fase de vapor total.

en cualquier fase total. Un cambio adiabático en el área de la interfase entre  $\alpha$  y  $\beta$  cambiará por ende la energía interna  $U$  del sistema.

Por ejemplo, considere un líquido en equilibrio con su vapor (figura 7.17). Las interacciones intermoleculares en un líquido disminuyen la energía interna. Las moléculas en la superficie del líquido experimentan menores atracciones de moléculas de fase líquida en comparación con las moléculas en la fase líquida total, y por ello tienen una energía promedio superior que las moléculas en la fase líquida total. La concentración de moléculas en la fase de vapor es tan baja que es posible ignorar interacciones entre las moléculas de la fase vapor y las moléculas en la superficie del líquido. Se requiere trabajo para incrementar el área de la interfase líquido-vapor en la figura 7.17, pues un aumento de este tipo significa menor número de moléculas en la fase líquida total y mayor en la capa de la superficie. Por lo general es cierto que se requiere trabajo positivo para incrementar el área de una interfase entre dos fases. Por esta razón los sistemas tienden a asumir una configuración de área superficial mínima. Así, una gota aislada de líquido es esférica, pues una esfera es la forma con una razón mínima entre área de superficie y volumen.

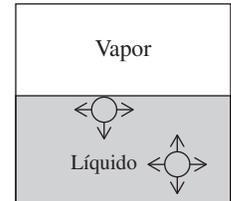


Figura 7.17

Fuerzas de atracción sobre moléculas en un líquido.

Sea  $\mathcal{A}$  el área de la interfase entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . El número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a  $\mathcal{A}$ . Suponga que se aumenta reversiblemente el área de la interfase en  $d\mathcal{A}$ . El incremento en el número de moléculas en la región de interfase es proporcional a  $d\mathcal{A}$ , y por ello el trabajo necesario para incrementar el área interfacial es proporcional a  $d\mathcal{A}$ . Considere que la constante de proporcionalidad se simboliza mediante  $\gamma^{\alpha\beta}$ , donde los superíndices indican que el valor de esta constante depende de la naturaleza de las fases en contacto. El trabajo reversible para incrementar el área interfacial es entonces  $\gamma^{\alpha\beta} d\mathcal{A}$ . La cantidad  $\gamma^{\alpha\beta}$  se denomina **tensión interfacial** o **tensión superficial**. Cuando una de las fases es un gas, el término “tensión superficial” se usa de manera más común. Como se requiere trabajo positivo para incrementar  $\mathcal{A}$ , la cantidad  $\gamma^{\alpha\beta}$  es positiva. Cuanto más intensas son las atracciones intermoleculares en un líquido, tanto mayor el trabajo necesario para llevar las moléculas del líquido total a la superficie, y por ende, tanto mayor el valor de  $\gamma^{\alpha\beta}$ .

Además del trabajo  $\gamma^{\alpha\beta} d\mathcal{A}$  requerido para cambiar el área interfacial, está el trabajo  $-P dV$  asociado con un cambio de volumen reversible, donde  $P$  es la presión en cada fase total y  $V$  es el volumen total del sistema. Así, el trabajo realizado sobre el sistema cerrado de fases  $\alpha$  y  $\beta$  es

$$dw_{\text{rev}} = -P dV + \gamma^{\alpha\beta} d\mathcal{A} \quad \text{interfase plana} \quad (7.26)^*$$

Se tomará (7.26) como la definición de  $\gamma^{\alpha\beta}$  para un sistema cerrado de dos fases con interfase plana. La razón de la restricción de una interfase plana se aclara en la siguiente sección. De (7.26), si el émbolo en la figura 7.19 se mueve de manera lenta una distancia infinitesimal, se hace trabajo  $-P dV + \gamma^{\alpha\beta} d\mathcal{A}$  sobre el sistema.

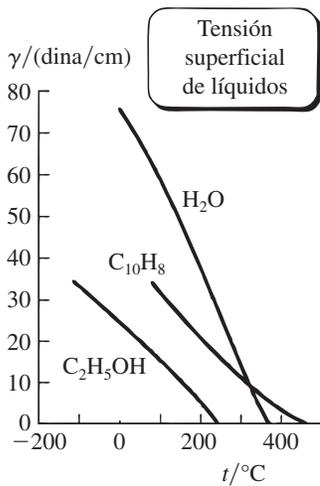
El término **tensión de superficie de líquido  $\alpha$**  se refiere a la tensión interfacial  $\gamma^{\alpha\beta}$  para el sistema de líquido  $\alpha$  en equilibrio con su vapor  $\beta$ . Las tensiones superficiales de líquido a menudo se miden contra aire. Cuando la fase  $\beta$  es un gas inerte a presión baja o moderada, el valor de  $\gamma^{\alpha\beta}$  es casi independiente de la composición de  $\beta$ .

Como se considerarán sistemas con sólo una interfase, de aquí en adelante  $\gamma^{\alpha\beta}$  se simbolizará simplemente mediante  $\gamma$ .

La tensión superficial  $\gamma$  tiene unidades de trabajo (o energía) divididas por área. Es tradicional que  $\gamma$  se exprese como  $\text{erg}/\text{cm}^2 = \text{dina}/\text{cm}$ , con las ahora obsoletas unidades cgs (problema 2.6). Las unidades SI de  $\gamma$  son  $\text{J}/\text{m}^2 = \text{N}/\text{m}$ . Se tiene (problema 7.46)

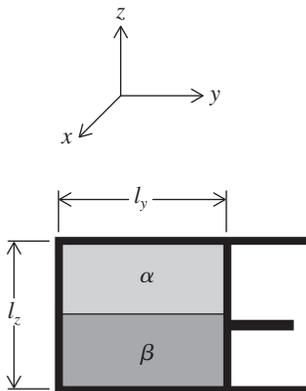
## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies



**Figura 7.18**

Dependencia de la temperatura de la tensión superficial de algunos líquidos.  $\gamma$  se vuelve cero en el punto crítico.  $C_{10}H_8$  es naftaleno.



**Figura 7.19**

Sistema de dos fases confinado mediante un émbolo.

$$1 \text{ erg/cm}^2 = 1 \text{ dina/cm} = 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 10^{-3} \text{ N/m} = 1 \text{ mN/m} = 1 \text{ mJ/m}^2 \quad (7.27)$$

En la mayor parte de los líquidos orgánicos e inorgánicos,  $\gamma$  a temperatura ambiente varía de 15 a 50 mN/m. Para el agua,  $\gamma$  tiene el alto valor de 73 mN/m a 20°C, debido a las intensas fuerzas intermoleculares asociadas al enlace de hidrógeno. Los metales líquidos tienen tensiones superficiales muy altas; la de Hg a 20°C es 490 mN/m. Para una interfase líquido-líquido con cada líquido saturado respecto del otro,  $\gamma$  es generalmente menor que  $\gamma$  del líquido puro con la  $\gamma$  más alta. La medición de  $\gamma$  se analiza en la sección 7.8.

Cuando se eleva la temperatura de un líquido en equilibrio con su vapor, las dos fases se asemejan más hasta que, a la temperatura crítica  $T_c$ , la interfase líquido-vapor desaparece y sólo está presente una fase. En  $T_c$ , el valor de  $\gamma$  debe por tanto volverse 0, y se espera que  $\gamma$  de un líquido disminuya de manera continua conforme  $T$  se incrementa hasta la temperatura crítica. La siguiente ecuación empírica (debida a Katayama y Guggenheim) reproduce el comportamiento de  $\gamma(T)$  de muchos líquidos:

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9} \quad (7.28)$$

donde  $\gamma_0$  es un parámetro empírico característico del líquido. Como 11/9 es cercano a 1, se tiene  $\gamma \approx \gamma_0 - \gamma_0 T/T_c$ , y  $\gamma$  disminuye más o menos de manera lineal cuando  $T$  aumenta. La figura 7.18 grafica  $\gamma$  contra  $T$  para algunos líquidos.

La cantidad  $P$  en (7.26) es la presión en cada una de las fases totales  $\alpha$  y  $\beta$  del sistema. Sin embargo, debido a la tensión superficial,  $P$  no es igual a la presión ejercida por el émbolo en la figura 7.19 cuando el sistema y el émbolo están en equilibrio. Considere que el sistema está contenido en una caja rectangular de dimensiones  $l_x$ ,  $l_y$  y  $l_z$ , donde los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  se muestran en la figura 7.19. Considere que el émbolo se mueve a una distancia  $dl_y$  en el proceso de hacer trabajo  $dw_{\text{rev}}$  sobre el sistema, y que el émbolo ejerce una fuerza  $F_{\text{émb}}$  sobre el sistema. El trabajo hecho por el émbolo es  $dw_{\text{rev}} = F_{\text{émb}} dl_y$  [ecuación (2.8)]. El uso de (7.26) produce  $F_{\text{émb}} dl_y = -P dV + \gamma d\mathcal{A}$ . El volumen del sistema es  $V = l_x l_y l_z$  y  $dV = l_x l_z dl_y$ . El área de la interfase entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es  $\mathcal{A} = l_x l_y$  y  $d\mathcal{A} = l_x dl_y$ . Por tanto,  $F_{\text{émb}} dl_y = -P l_x l_z dl_y + \gamma l_x dl_y$  y

$$F_{\text{émb}} = -P l_x l_z + \gamma l_x \quad (7.29)$$

La presión  $P_{\text{émb}}$  ejercida por el émbolo es  $-F_{\text{émb}}/\mathcal{A}_{\text{émb}} = -F_{\text{émb}}/l_x l_z$ , donde  $\mathcal{A}_{\text{émb}}$  es el área del émbolo.  $F_{\text{émb}}$  está en la dirección  $y$  y negativa y por eso es negativa; la presión es una cantidad positiva, por lo que se añadió el signo menos. La división de (7.29) entre  $\mathcal{A}_{\text{émb}} = l_x l_z$  produce

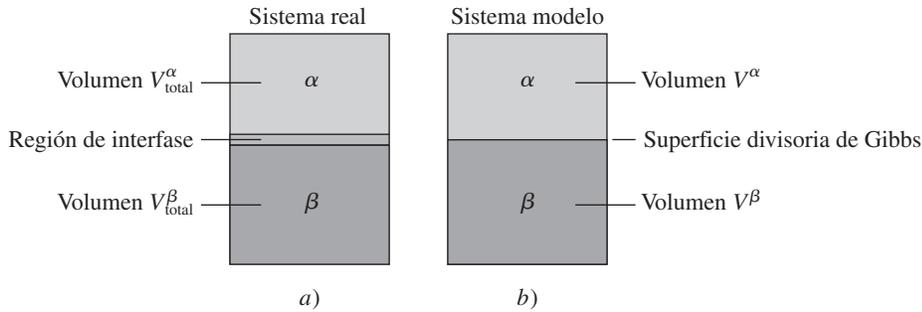
$$P_{\text{émb}} = P - \gamma/l_z \quad (7.30)$$

El término  $\gamma/l_z$  es por lo común muy pequeño comparado con  $P$ . Para los valores característicos  $l_z = 10 \text{ cm}$  y  $\gamma = 50 \text{ mN/m}$ , se encuentra que  $\gamma/l_z = 5 \times 10^{-6} \text{ atm}$  (problema 7.51).

Como la fuerza ejercida por el cuerpo A sobre el cuerpo B es el negativo de la fuerza de B sobre A (tercera ley de Newton), la ecuación (7.29) muestra que el sistema ejerce una fuerza  $P l_x l_z - \gamma l_x$  sobre el émbolo. La presencia de la interfase causa que se ejerza una fuerza  $\gamma l_x$  por el sistema sobre el émbolo, y esta fuerza está en una dirección opuesta a la asociada a la presión  $P$  del sistema. La cantidad  $l_x$  es la longitud de la línea de contacto de la interfase y émbolo, de modo que  $\gamma$  es la fuerza por unidad de longitud ejercida sobre el émbolo como consecuencia de la existencia de la región de interfase. Mecánicamente, el sistema actúa como si las dos fases totales estuvieran separadas por una diminuta membrana bajo tensión. Éste es el origen del nombre “tensión superficial” para  $\gamma$ . Los insectos que caminan sobre la superficie del agua aprovechan la tensión superficial.

En las fases totales  $\alpha$  y  $\beta$  en las figuras 7.15 y 7.19, la presión es uniforme e igual a  $P$  en todas las direcciones. En la región de interfase, la presión en la dirección  $z$  es igual a  $P$ , pero la presión en las direcciones  $x$  y  $y$  no es igual a  $P$ . En cambio, el hecho de que la presión (7.30) sobre el émbolo sea menor que la presión  $P$  en las fases totales indica que  $P_y$  (la presión del sistema en la dirección  $y$ ) en la región de interfase es menor que  $P$ . Por simetría,  $P_x = P_y$  en la región de interfase. Esta región no es homogénea, y las presiones  $P_x$  y  $P_y$  en esta región son funciones de la coordenada  $z$ . Como la región de interfase es en extremo delgada, es una aproximación hablar de una propiedad macroscópica como la presión para esta región.

La medición de la tensión superficial de un sólido es muy difícil.

**Figura 7.20**

a) Sistema de dos fases. b) El correspondiente sistema del modelo de Gibbs.

Se pueden modificar las ecuaciones termodinámicas del capítulo 4 para permitir efectos de la interfase entre fases. En 1878, Gibbs ideó la forma más común de hacer esto. Gibbs reemplazó el sistema real por uno hipotético en el que se permitía la presencia de la región de la interfase mediante una fase de superficie bidimensional con volumen cero pero valores distintos de cero de otras propiedades termodinámicas. El sistema real de la figura 7.20a) (el cual consiste en las fases totales  $\alpha$  y  $\beta$ , y la región de interfase) se sustituye por el sistema modelo de la figura 7.20b). En el sistema modelo, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se separan por medio de una superficie de espesor cero, la **superficie divisoria de Gibbs**. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en cualquier lado de la superficie divisoria se definen de modo que tengan las mismas propiedades intensivas que las totales  $\alpha$  y  $\beta$  en el sistema real. La ubicación de la superficie divisoria en el sistema modelo es un poco arbitraria, pero suele corresponder a la ubicación dentro de la región de interfase del sistema real, o muy cercana a ella. Las propiedades medibles experimentalmente deben ser independientes de la ubicación de la superficie divisoria, la cual es sólo un concepto mental. El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria cualesquiera valores de propiedades termodinámicas necesarias para que el sistema modelo tenga el mismo volumen total, energía interna, entropía y cantidades de componentes que el sistema real. Para un tratamiento detallado de un modelo de Gibbs, véase *Defay, Prigogine, Bellemans y Everett*.

## 7.8 INTERFASES CURVAS

Cuando la interfase entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es curva, la tensión superficial provoca que difieran las presiones de equilibrio en las fases totales  $\alpha$  y  $\beta$ . Esto se ve a partir de la figura 7.21a). Si el émbolo inferior se empuja de manera reversible para forzar más de la fase  $\alpha$  en la región cónica (mientras que parte de la fase  $\beta$  se empuja fuera de la región cónica a través del canal superior), la interfase curva se mueve hacia arriba, lo que incrementa el área  $\mathcal{A}$  de la interfase  $\alpha$  y  $\beta$ . Como se requiere trabajo para aumentar  $\mathcal{A}$ , se necesita una fuerza mayor para empujar en el émbolo inferior que para empujar en el émbolo superior (lo cual disminuiría  $\mathcal{A}$ ). Se demostró que  $P^\alpha > P^\beta$ , donde  $\alpha$  es la fase en el lado cóncavo de la superficie curva. (De otro modo, si se imaginan las fases  $\alpha$  y  $\beta$  como si estuvieran separadas por una delgada membrana bajo tensión, esta membrana hipotética ejercería una fuerza neta hacia abajo sobre la fase  $\alpha$ , lo que haría que  $P^\alpha$  excediera a  $P^\beta$ .)

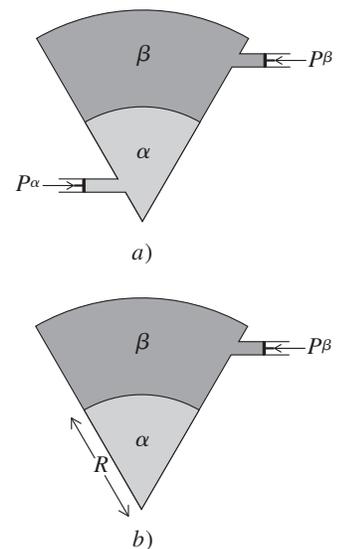
Para permitir esta diferencia de presión, se reescribe la definición (7.26) de  $\gamma$  como

$$dw_{\text{rev}} = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} \quad (7.31)^*$$

$$V = V^\alpha + V^\beta$$

donde  $-P^\alpha dV^\alpha$  es el trabajo  $P$ - $V$  hecho sobre la fase total  $\alpha$ ,  $V^\alpha$  y  $V^\beta$  son los volúmenes de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , y  $V$  es el volumen total del sistema. Como el volumen de la región de interfase es insignificante en comparación con el de la fase total, se tomó  $V^\alpha + V^\beta = V$ .

Para deducir la relación entre  $P^\alpha$  y  $P^\beta$ , considere el arreglo modificado de la figura 7.21b). Se supondrá que la interfase es un segmento de esfera. Considere que el émbolo se empuja ligeramente de manera reversible, cambiando el volumen total del sistema en  $dV$ . De la definición de trabajo como producto de fuerza y desplazamiento, lo cual es igual a (fuerza/área)  $\times$  (desplazamiento  $\times$  área) = presión  $\times$  cambio de volumen, el trabajo hecho por el sistema por el émbolo es  $-P^\dagger dV$ , donde  $P^\dagger$  es la presión en la interfase entre el sistema y los alrededores, donde se ejerce la fuerza. Como  $P^\dagger = P^\beta$ , se tiene

**Figura 7.21**

Sistemas de dos fases con una interfase curva.

## Capítulo 7

Equilibrios de fase de un componente y superficies

$$dw_{\text{rev}} = -P^\beta dV = -P^\beta d(V^\alpha + V^\beta) = -P^\beta dV^\alpha - P^\beta dV^\beta \quad (7.32)$$

Al igualar (7.32) y (7.31) se obtiene

$$\begin{aligned} -P^\beta dV^\alpha - P^\beta dV^\beta &= -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A} \\ P^\alpha - P^\beta &= \gamma (d\mathcal{A}/dV^\alpha) \end{aligned} \quad (7.33)$$

Sea  $R$  la distancia desde el ápice del cono hasta la interfase entre  $\alpha$  y  $\beta$  en la figura 7.21b), y sea el ángulo sólido en el ápice del cono  $\Omega$ . El ángulo sólido total alrededor de un punto en el espacio es  $4\pi$  esterradianes. Por consiguiente,  $V^\alpha$  es igual a  $\Omega/4\pi$  veces el volumen  $\frac{4}{3}\pi R^3$  de una esfera de radio  $R$ , y  $\mathcal{A}$  es igual a  $\Omega/4\pi$  veces el área  $4\pi R^2$  de una esfera. [En la figura 7.21b), la totalidad de la fase  $\alpha$  está dentro del cono.] Se tiene

$$\begin{aligned} V^\alpha &= \Omega R^3/3, & \mathcal{A} &= \Omega R^2 \\ dV^\alpha &= \Omega R^2 dR, & d\mathcal{A} &= 2\Omega R dR \end{aligned}$$

En consecuencia,  $d\mathcal{A}/dV^\alpha = 2/R$  y (7.33) para las diferencias de presión entre dos fases totales separadas por una interfase esférica se vuelve

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{interfase esférica} \quad (7.34)$$

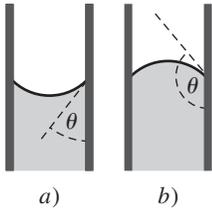


Figura 7.22

Ángulos de contacto entre un líquido y un tubo capilar de vidrio.

La ecuación (7.34) se dedujo de manera independiente por Young y por Laplace alrededor de 1805. Cuando  $R \rightarrow \infty$  en (7.34), la diferencia de presión tiende a cero, como debe ser para una interfase plana. La diferencia de presión (7.34) es sustancial sólo cuando  $R$  es pequeña. Por ejemplo, para la interfase agua-aire a  $20^\circ\text{C}$ ,  $P^\alpha - P^\beta$  es 0.1 torr para  $R = 1$  cm y es 10 torr para  $R = 0.01$  cm. La ecuación de diferencia de presión para una interfase curva no esférica es más complicada que (7.34), y se omite.

Una consecuencia de (7.34) es que la presión en el interior de una burbuja de gas en un líquido es mayor que la presión del líquido. Otra consecuencia es que la presión de vapor de una gota diminuta del líquido es un poco mayor que la presión de vapor del líquido total; véase el problema 7.72.

La ecuación (7.34) es la base del método de **ascenso capilar** de medición de la tensión superficial de interfase de líquido-vapor y líquido-líquido. En este caso, un tubo capilar se inserta en el líquido, y las mediciones de la altura a la cual asciende el líquido en el tubo permiten calcular  $\gamma$ . Es probable que haya observado que la interfase agua-aire de una solución acuosa en un tubo de vidrio es curva y no plana. La forma de la interfase depende de las magnitudes relativas de las fuerzas adhesivas entre el líquido y el vidrio, y las fuerzas cohesivas en el líquido. Considere que el líquido hace un **ángulo de contacto**  $\theta$  con el vidrio (figura 7.22). Cuando las fuerzas adhesivas superan las fuerzas cohesivas,  $\theta$  está en el intervalo  $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$  [figura 7.22a)]. Cuando las fuerzas cohesivas superan a las fuerzas adhesivas, entonces  $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ .

Suponga que  $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ . La figura 7.23a) muestra la situación inmediatamente después de insertar un tubo capilar en un plato ancho de líquido  $\beta$ . Los puntos 1 y 6 están a la misma altura en la fase  $\alpha$  (que es por lo común aire o vapor de líquido  $\beta$ ), por lo que  $P_1 = P_6$ . Los puntos 2 y 5 están ubicados a una distancia igual debajo de los puntos 1 y 6 en la fase  $\alpha$ , de modo que  $P_2 = P_5$ . Los puntos 2 y 3 están justo arriba y justo abajo de la interfase plana fuera del tubo capilar, por lo que  $P_2 = P_3$ . En consecuencia,  $P_5 = P_3$ . Como la interfase en el tubo capilar es curva, se sabe de (7.34) que  $P_4 < P_5 = P_3$ . En vista de que  $P_4 < P_3$ , la fase  $\beta$  no está en equilibrio, y el fluido circulará desde la región de alta presión alrededor del punto 3 hacia la región de baja presión alrededor del punto 4, causando que el fluido  $\beta$  ascienda en el tubo capilar.

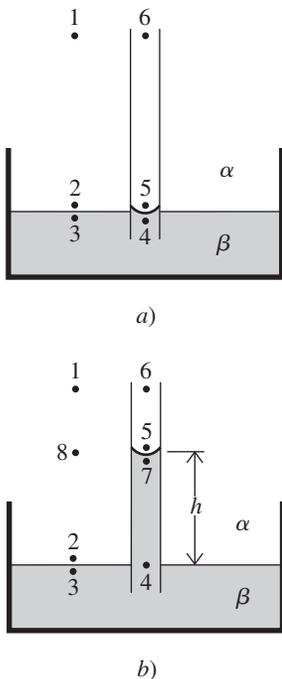
La condición de equilibrio se muestra en la figura 7.23b). En este caso,  $P_1 = P_6$ , y como los puntos 8 y 5 están a igual distancia debajo de los puntos 1 y 6, respectivamente,  $P_8 = P_5$ . Asimismo,  $P_3 = P_4$ , pues la fase  $\beta$  está ahora en equilibrio. La sustracción da  $P_8 - P_3 = P_5 - P_4$ . Las presiones  $P_2$  y  $P_3$  son iguales, de modo que

$$P_8 - P_2 = P_5 - P_4 = (P_5 - P_7) + (P_7 - P_4) \quad (7.35)$$

donde  $P_7$  se sumó y se restó. La ecuación (1.9) produce  $P_2 - P_8 = \rho_\alpha gh$  y  $P_4 - P_7 = \rho_\beta gh$ , donde  $\rho_\alpha$  y  $\rho_\beta$  son las densidades de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , y  $h$  es el ascenso capilar. En tanto el tubo ca-

Figura 7.23

Ascenso capilar.



pilar sea estrecho, la interfase se considera un segmento de esfera, y (7.34) da  $P_5 - P_7 = 2\gamma/R$ , donde  $R$  es el radio de la esfera. La sustitución en (7.35) produce  $-\rho_\alpha gh = 2\gamma/R - \rho_\beta gh$  y

$$\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghR \quad (7.36)$$

Cuando las fases  $\beta$  y  $\alpha$  son un líquido y un gas, el ángulo de contacto de un vidrio limpio suele ser 0 (el líquido Hg es una excepción). Para  $\theta = 0$  se dice que el líquido *moja por completo el vidrio*. Con un ángulo de contacto cero y una interfase en forma esférica, la interfase es un hemisferio, y el radio  $R$  se vuelve igual al radio  $r$  del tubo capilar [figura 7.24b)]. En este caso,

$$\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr \quad \text{para } \theta = 0 \quad (7.37)$$

(Para una ecuación un poco más exacta, véase el problema 7.57.) Para  $\theta \neq 0$ , se ve de la figura 7.24a) que  $r = R \cos \theta$ , por lo que  $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr/\cos \theta$ . Como es difícil medir con exactitud los ángulos de contacto, el método de ascenso por capilaridad sólo es preciso cuando  $\theta = 0$ .

Para mercurio líquido en vidrio, la interfase líquido-vapor se ve como en la figura 7.22b) con  $\theta \approx 140^\circ$ . Aquí se obtiene depresión capilar en vez de ascenso capilar.

Una acción capilar común por ejemplo es la dispersión de gotas de líquido sobre ropa. Los espacios entre las fibras de la ropa actúan como tubos capilares dentro de los cuales se extrae el líquido. Cuando los tejidos se hacen repelentes al agua, se aplica un compuesto químico (por ejemplo, un polímero de silicón) para que el ángulo de contacto  $\theta$  supere  $90^\circ$ , de modo que el agua no penetre en el tejido.

## EJEMPLO 7.8 Ascenso capilar

Para una interfase agua-aire a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, calcule el ascenso capilar en un tubo capilar de vidrio con diámetro interior de 0.200 mm. La tensión superficial del agua a  $25^\circ\text{C}$  es 72.0 mN/m. Las densidades del agua y el aire a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm son  $0.001 \text{ g/cm}^3$  y  $0.997 \text{ g/cm}^3$ .

La sustitución en (7.37) produce

$$0.0720 \text{ N/m} = \frac{1}{2}(0.996)(10^{-3} \text{ kg}/10^{-6} \text{ m}^3)(9.81 \text{ m/s}^2)h(0.000100 \text{ m})$$

$$h = 0.147 \text{ m} = 14.7 \text{ cm}$$

porque  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$ . El valor sustancial de  $h$  se debe al pequeño diámetro del tubo capilar.

### Ejercicio

Encuentre el diámetro interior de un capilar de vidrio en el cual el agua muestra un ascenso capilar de 88 mm a  $25^\circ\text{C}$ . (Respuesta: 0.33 mm.)

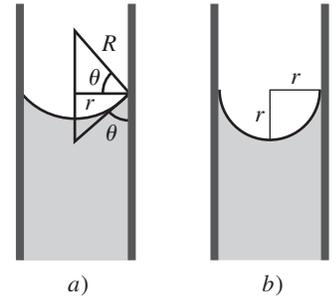


Figura 7.24

Ángulos de contacto: a)  $\theta \neq 0$ ;  
b)  $\theta = 0$ .

## 7.9 COLOIDES

Cuando se añade una solución acuosa que contiene el ion  $\text{Cl}^-$  a un ion que contiene  $\text{Ag}^+$ , en ciertas condiciones el precipitado de  $\text{AgCl}$  sólido puede formar cristales extremadamente diminutos que permanecen suspendidos en el líquido en vez de asentarse como precipitado filtrable. Éste es un ejemplo de un sistema coloidal.

### Sistemas coloidales

Un **sistema coloidal** consiste en partículas que tienen en alguna de sus dimensiones un valor que se encuentra en el intervalo aproximado de 1 a 1 000 nm y un medio en el cual las partículas se dispersan. Las partículas se denominan **partículas coloidales** o *fase dispersada*. El medio recibe el nombre de **medio de dispersión** o *fase continua*. Las partículas coloidales pueden estar en estado sólido o líquido o gaseoso, o quizá sean moléculas individuales. El medio de dispersión puede ser sólido, líquido o gas. El término **coloide** se puede referir ya sea al sistema coloidal de partículas más el medio de dispersión o sólo a las partículas coloidales.

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

Un **sol** es un sistema coloidal cuyo medio de dispersión es un líquido o gas. Cuando el medio de dispersión es un gas, el sol se denomina **aerosol**. La niebla es un medio aerosol con partículas líquidas. El humo es un aerosol con partículas líquidas o sólidas. El humo del tabaco tiene partículas líquidas. La atmósfera de la Tierra contiene un aerosol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso y gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  que resultan del quemado de combustibles que contienen azufre y de erupciones volcánicas. Este aerosol sulfato produce lluvia ácida y refleja parte de la luz solar incidente, por lo que enfría la Tierra. Un sol que consiste en un líquido disperso en un líquido es una **emulsión**. Un sol que consiste en partículas sólidas suspendidas en un líquido es una **suspensión coloidal**. Un ejemplo es el sistema  $\text{AgCl}$  acuoso ya mencionado. Se estudian soles de nanopartículas de oro para aplicaciones como la liberación de fármacos en células.

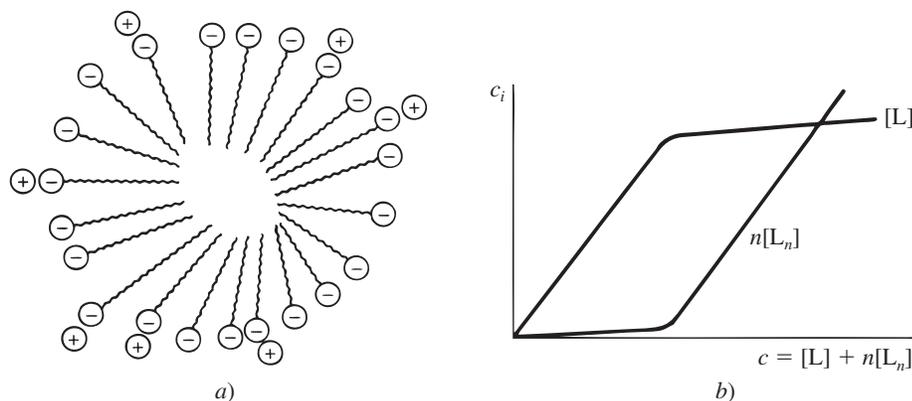
Una **espuma** es un sistema coloidal en el cual las burbujas de gas se dispersan en un líquido o sólido. Aunque los diámetros de las burbujas suelen superar 1 000 nm, la distancia entre las burbujas por lo común es menor que 1 000 nm, por lo que las espumas se clasifican como sistemas coloidales; en espumas, el medio de dispersión está en estado coloidal. Las espumas son conocidas para cualquiera que usa jabón, bebe cerveza o va a la playa. La piedra pómez es una espuma con burbujas de aire dispersadas en roca de origen volcánico.

Los sistemas coloidales se clasifican en aquellos en los que las partículas dispersadas son moléculas individuales (partículas monomoleculares) y aquellos en los que las partículas son agregados de muchas moléculas (partículas polimoleculares). Las dispersiones coloidales de  $\text{AgCl}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{Au}$  en agua contienen partículas polimoleculares, y el sistema tiene dos fases: agua y partículas dispersadas. El diminuto tamaño de las partículas origina un área interfacial muy grande, y los efectos de superficie (por ejemplo, adsorción en las partículas coloidales) son de importancia central en la determinación de las propiedades del sistema. Por otro lado, en una solución de polímero (por ejemplo, una solución de una proteína en agua), la partícula coloidal es una molécula individual, y el sistema tiene una fase. En este caso no hay interfases, pero la solvatación de las moléculas del polímero es importante. El gran tamaño de las moléculas de soluto causa que una solución de polímero se asemeje a una dispersión coloidal de partículas polimoleculares en propiedades como la dispersión de luz y la sedimentación en una centrífuga, de modo que las soluciones de polímero se clasifican como sistemas coloidales.

**Coloides liofílicos**

Cuando un cristal de proteínas se sumerge en agua, las moléculas de polímero se disuelven de manera espontánea para producir una dispersión coloidal. Las dispersiones coloidales que se forman mediante dispersión espontánea del material total seco de las partículas coloidales en el medio de dispersión se denominan **liofílicas** (“amantes de solventes”). Un sol liofílico es termodinámicamente más estable que el sistema de dos fases del medio de dispersión y el material coloidal total.

Ciertos compuestos en solución producen sistemas coloidales liofílicos como resultado de la asociación espontánea de sus moléculas para formar partículas coloidales. Si se grafica la presión osmótica de la solución acuosa de un jabón (un compuesto con la fórmula  $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ , donde R es una cadena recta con 10 a 20 carbonos y M es Na o K) contra la concentración estequiométrica del soluto, se descubre que, en una cierta concentración (denominada **concentración de micela crítica**, cmc), la solución muestra una caída pronunciada en la pendiente de esta curva. Empezando en la cmc, la capacidad de dispersar la luz de la solución (turbidez) aumenta de manera repentina. Estos hechos indican que arriba de las cmc una parte sustancial de los iones del soluto se agregan para formar unidades de tamaño coloidal. Tales agregados reciben el nombre de **micelas**. La dilución de la solución por debajo de la cmc elimina las micelas, por lo que la formación de micelas es reversible. Los datos de dispersión de luz muestran que una micela es aproximadamente esférica y contiene de 20 a unos cuantos cientos de unidades de monómeros, según el compuesto. La figura 7.25a) muestra la estructura de una micela de jabón en una solución acuosa. La parte de hidrocarburo de cada anión de monómero se dirige hacia el centro, y el grupo polar  $\text{COO}^-$  está en el exterior. Muchos de los grupos  $\text{COO}^-$  de las micelas han solvatado iones  $\text{Na}^+$  ligados a ellas (separamiento de iones; sección 10.8). En altas concentraciones de jabón disuelto se forman micelas con formas no esféricas. Estas formas incluyen cilindros (con sus extremos coronados por hemisferios) y discos.

**Figura 7.25**

a) Una micela de jabón en solución acuosa. b) Concentraciones de monómero (L) y de micela ( $L_n$ ) contra concentración estequiométrica  $c$ .

La absorción intestinal de grasas se promueve con la solubilización de las moléculas de grasa en micelas formadas por aniones de ácidos biliares. La solubilización del colesterol en estas micelas de sales biliares ayuda en la excreción del colesterol del cuerpo.

Aunque el sistema que contiene a una micela algunas veces se trata como si tuviera dos fases, es mejor considerarla una solución de una fase en la cual existe el equilibrio reversible  $nL \rightleftharpoons L_n$ , donde L es el monómero y  $L_n$  la micela. Que la formación de micelas no corresponda con la separación de una segunda fase se demuestra con el hecho de que la cmc no tiene un valor definido con precisión, sino que corresponde a un intervalo estrecho de concentraciones. La figura 7.25b) muestra la variación de monómeros y concentraciones de micelas con la concentración estequiométrica del insoluto. El aumento tan repentino en la concentración de micelas en la cmc resulta del gran valor de  $n$ ; véase el problema 7.59. El límite  $n \rightarrow \infty$  correspondería a un cambio de fase que ocurriría con una concentración definida de manera precisa para dar un sistema de dos fases.

### Coloides liofóbicos

Cuando se pone en contacto AgCl sólido con agua, no se dispersa de manera espontánea para formar un sistema coloidal. Los soles que no se forman por dispersión espontánea se denominan **liofóbicos** ("enemigos de los solventes"). Los soles liofóbicos son termodinámicamente inestables respecto de la separación en dos fases totales separadas (recuerde que el estado estable de un sistema es el de área interfacial mínima), pero la velocidad de separación quizá sea en extremo pequeña. En el Museo Británico se exhiben soles de oro preparados por Faraday.

La larga vida de los soles liofóbicos se debe por lo común a iones adsorbidos en las partículas coloidales; la repulsión entre cargas semejantes evita que se agreguen las partículas. La presencia de iones adsorbidos se muestra con la migración de las partículas coloidales en un campo eléctrico aplicado (fenómeno denominado *electroforesis*). Un sol liofóbico también se estabiliza mediante la presencia de un polímero (por ejemplo, la gelatina de proteínas) en la solución. Las moléculas del polímero se adsorben y rodean por cada partícula coloidal, con lo que se evita la coagulación de las partículas.

Muchos coloides liofóbicos se preparan mediante reacciones de precipitación. La precipitación en soluciones ya sea muy diluidas o muy concentradas tiende a producir coloides. Los soles liofóbicos también se producen mediante la rotura mecánica de la sustancia total en diminutas partículas, y dispersándolas en un medio. Por ejemplo, se preparan emulsiones mediante la agitación vigorosa de dos líquidos en esencia inmiscibles en presencia de un agente emulsificante (definido más adelante).

### Sedimentación

Las partículas en una suspensión no coloidal de un sólido en un líquido a la larga se asentarán por influencia de la gravedad, proceso denominado **sedimentación**. En partículas coloidales cuyo tamaño está muy por debajo de  $10^3 \text{ \AA}$ , evitan la sedimentación las corrientes de convección térmicas accidentales y las coaliciones aleatorias entre las partículas coloidales y moléculas del medio de dispersión. Un sol con partículas coloidales más grandes mostrará sedimentación con el tiempo.

**Capítulo 7**

Equilibrios de fase de un componente y superficies

**Emulsiones**

Los líquidos en la mayoría de las emulsiones son agua y un aceite, donde “aceite” denota un líquido orgánico en esencia inmiscible con agua. Tales emulsiones se clasifican como emulsiones de aceite en agua (AC/AG), en las que el agua es la fase continua y el aceite está presente como diminutas gotas, o emulsiones agua en aceite (AG/AC), en las cuales el aceite es la fase continua. Las emulsiones son coloides liofóbicos. Se estabilizan mediante la presencia de un *agente emulsificante*, por lo común una especie que forma una película superficial en la interfase entre cada gota coloidal y el medio de dispersión, lo que disminuye la tensión interfacial e impide la coagulación. La acción limpiadora de jabones y otros detergentes es resultado en parte de su acción como agentes emulsificantes para mantener diminutas gotas de grasa suspendidas en agua. La leche es una emulsión AC/AG de gotas de grasa en agua; el agente emulsificante es la proteína caseína. Muchas preparaciones farmacéuticas y cosméticos (ungüentos, pomadas, cremas faciales) son emulsiones.

**Geles**

Un **gel** es un sistema coloidal semirrígido de al menos dos componentes en el cual ambos se extienden de manera continua por todo el sistema. Un gel inorgánico por lo común consiste en agua atrapada adentro de una red tridimensional de diminutos cristales de un sólido inorgánico. Los cristales se mantienen unidos mediante fuerzas de Van der Waals, y el agua es tanto adsorbida en los cristales como mecánicamente encerrada por ellos. Recuerde el blanco precipitado gelatinoso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido en el esquema del análisis cualitativo. En contraste con un gel, las partículas sólidas en una suspensión coloidal están bien separadas entre sí y se mueven casi libres en el líquido.

Cuando se enfría una solución acuosa de una gelatina de proteína, se forma un gel de polímero. En este caso, el agua está atrapada dentro de la red formada por las moléculas de polímero de cadena larga. En esta red, las cadenas de polímeros se enredan unas con otras y se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals, mediante enlaces de hidrógeno y quizá por medio de algunos enlaces covalentes. (Incluya grandes cantidades de azúcar y algunos saborizantes y colores artificiales con la gelatina y obtendrá una gelatina de las que venden en las tiendas.) El polisacárido de agar forma un gel de polímero con agua, el cual se usa como medio de cultivo de bacterias.

Si la fase líquida de un gel se remueve calentando y presurizando el gel arriba de la temperatura y presión crítica del líquido (condiciones supercríticas; sección 8.3), y se permite que el fluido se ventile, se obtiene un **aerogel**. Un aerogel es un sólido resistente de baja densidad cuyo volumen es sólo un poco menor que el del gel original. El espacio antes lleno por el líquido en un gel contiene aire en el aerogel, por lo que éste es permeado por diminutos poros. El aerogel más estudiado es el aerogel de sílice, donde el sólido es  $\text{SiO}_2$  (sílice), el cual es un sólido con red covalente con un arreglo tridimensional de átomos ligados de Si y O. (El sílice se presenta en la naturaleza como arena y es el principal ingrediente del vidrio.) El gel original se elabora mediante la reacción  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  realizada en el solvente etanol y que produce un gel con etanol como líquido. Algunas propiedades del aerogel de sílice son: densidad típica de  $0.1 \text{ g/cm}^3$  pero que desciende hasta  $0.003 \text{ g/cm}^3$ ; área superficial interna (determinada por la adsorción de  $\text{N}_2$ ) por lo común de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ; volumen libre interno por lo general de 95% pero que asciende hasta 99.9%; conductividad térmica típica de  $0.00015 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (que es en extremo baja para un sólido; véase la figura 15.2); diámetro de foro medio de 20 nm. Los aerogeles pueden tener aplicaciones en catálisis y en aislamiento térmico.

La nave espacial *Stardust* visitó el cometa Wild 2 en 2004 y regresó a la Tierra en 2006. Se colectó polvo del cometa mediante el impacto con bloques de aerogel de sílices de baja densidad, y el polvo interestelar se colectó en los lados opuestos de los bloques ([stardust.jpl.nasa.gov](http://stardust.jpl.nasa.gov)). El análisis del polvo produjo algunos resultados sorprendentes (*Science*, 15 de diciembre de 2006).

**7.10 RESUMEN**

La regla de las fases  $f = c - p + 2 - r - a$  da el número de grados de libertad  $f$  para un sistema en equilibrio que contiene  $c$  especies químicas y  $p$  fases, así como con  $r$  reacciones químicas independientes y  $a$  restricciones adicionales en las fracciones molares.  $f$  es el número de variables intensivas necesarias para especificar el estado intensivo del sistema.

La fase estable de un sistema de un componente con  $T$  y  $P$  dadas es la fase con la  $G_m = \mu$  más baja con esas  $T$  y  $P$ .

La ecuación de Clapeyron  $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V)$  da las pendientes de las líneas en un diagrama de fase  $P$ - $T$  de un componente. La ecuación de Clapeyron dice *a*) cómo varía la presión de vapor de un sólido con  $T$  [línea OA en la figura 7.1a)]; *b*) cómo la presión de vapor de un líquido varía con  $T$  o, de manera equivalente, cómo el punto de ebullición de un líquido varía con  $P$  [línea AC en la figura 7.1a)]; *c*) cómo el punto de fusión de un sólido varía con  $P$  [línea AD en la figura 7.1a)].

Para el equilibrio de fases entre un gas de un componente y un sólido o líquido, ignorar el volumen de la fase condensada y la aproximación del gas como ideal convierte a la ecuación de Clapeyron en  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ .

Las moléculas en la región de interfase experimentan diferentes fuerzas y tienen diferentes energías promedio que las moléculas en cualquier fase total. Por tanto, se requiere trabajo  $\gamma dA$  para cambiar de manera reversible el área de la interfase entre dos fases en  $dA$ , donde  $\gamma$  es la tensión superficial.

En una interfase de forma esférica, la existencia de la tensión superficial conduce a una diferencia de presión entre las dos fases totales dada por  $\Delta P = 2\gamma/R$ , donde  $R$  es el radio de la interfase esférica. La fase en el lado cóncavo de la interfase está a la presión más alta. Como la interfase líquido-vapor en un tubo capilar es curva, esta diferencia de presión producirá un ascenso capilar del líquido, dado por la ecuación (7.37) para un ángulo de contacto cero.

Un sistema coloidal contiene partículas cuya dimensión en al menos una dirección está en el intervalo de 1 a 1 000 nm.

Algunos tipos importantes de cálculos que se trataron en este capítulo son:

- Uso de la regla de las fases para encontrar los grados de libertad  $f$ .
- Uso de  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  y datos de presión de vapor para determinar  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  o  $\Delta_{\text{sub}}H_m$  de una sustancia pura.
- Uso de  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  y la presión de vapor a una temperatura para determinar la presión de vapor a otra temperatura.
- Uso de  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  para determinar el punto de ebullición a una presión dada a partir del punto de ebullición estándar.
- Uso de la ecuación de Clapeyron para determinar el cambio en el punto de fusión con la presión.
- Uso de datos de  $dG_m = -S_m dT + V_m dP + \Delta_f G^\circ$  para determinar la transición  $P$  o  $T$  para convertir una forma de un sólido a otra.
- Cálculo de la diferencia de presión a través de una interfase esférica a partir de  $\Delta P = 2\gamma/R$ .
- Cálculo de la tensión superficial a partir del ascenso capilar con la ecuación (7.37).

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Denbigh, cap. 5; de Heer, caps. 18, 21; Zemansky y Dittman, cap. 16; Andrews (1971), cap. 25; Adamson; Aveyard y Haydon; Defay, Prigogine, Bellemans y Everett.

Presiones de vapor; entalpías y entropías de transiciones de fase. *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, parte 2a, pp. 1-184; vol. II, parte 4, pp. 179-430. D. E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 3a. ed. McGraw-Hill, 1972, pp. 4-261 a 4-315; pp. 4-222 a 4-261. Poling, Prausnitz, y O'Connell, apéndice A. I. Barin y O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, 1973. Tablas termodinámicas TRC (véase la sección 5.9 para las referencias completas). O. Kubaschewski y C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5a. ed., Pergamon, 1979. J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, vols. I y II, Elsevier, 1950, 1965. Lide y Kehiaian, sección 2.1. Libro electrónico de química de NIST en [webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/)

Superficies y tensiones interfaciales: J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841 (1972); *Landolt-Börnstein*, vol. II, pt. 3, pp. 420-468.

## PROBLEMAS

### Sección 7.1

**7.1** ¿Verdadero o falso? *a*) Como las tres fases posibles son sólido, líquido y gas, el valor máximo posible de los números de fases  $p$  en la regla de las fases es 3. *b*) El número de grados de libertad  $f$  es el número de variables necesarias para especificar el estado termodinámico de un sistema.

**7.2** Para cada uno de los sistemas en equilibrio, encuentre el número de grados de libertad  $f$  y dé una elección razonable de las variables intensivas independientes. (Omita la consideración de la ionización del agua.) *a*) Una solución acuosa de sacarosa. *b*) Una solución acuosa de sacarosa y ribosa. *c*) Sacarosa sólida y una solución acuosa de sacarosa y ribosa. *d*) Sacarosa sólida, ribosa sólida

y una solución acuosa de sacarosa y ribosa. *e*) Agua líquida y vapor de agua. *f*) Una solución de sacarosa acuosa y vapor de agua. *g*) Sacarosa sólida, una solución de sacarosa sólida y vapor de agua. *h*) Agua líquida, benceno líquido (estos dos líquidos son en esencia inmiscibles) y una mezcla de los vapores de estos dos líquidos.

**7.3** *a*) Si un sistema tiene  $c_{\text{ind}}$  componentes independientes, ¿cuál es el número máximo de fases que pueden existir en equilibrio? *b*) En el libro *Regular Solutions*, de J. H. Hildebrand y R. L. Scott (Prentice-Hall, 1962), hay una fotografía de un sistema con 10 fases líquidas en equilibrio. ¿Qué debe ser cierto acerca del número de componentes independientes en este sistema?

**7.4** *a*) Para una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , escriba las condiciones de equilibrio químico y la condición de electroneutralidad. ¿Qué es  $f$ ? Dé una elección razonable para las variables intensivas independientes. *b*) Para una solución acuosa de KBr y NaCl, escriba las relaciones estequiométricas entre las fracciones molares de iones. ¿La condición de electroneutralidad da una relación independiente? ¿Qué es  $f$ ?

**7.5** Determine  $f$  para los siguientes sistemas y dé una elección razonable para las variables intensivas independientes: *a*) una mezcla gaseosa de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  sin catalizador presente (de modo que la velocidad de reacción es cero); *b*) una mezcla gaseosa de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  con un catalizador presente para establecer equilibrio químico; *c*) el sistema de *b*) con la condición añadida de que todo el  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  deben provenir de la disociación de  $\text{NH}_3$ ; *d*) Una mezcla gaseosa de  $\text{N}_2$  y N en equilibrio químico con la condición de que todo el N provenga de la disociación de  $\text{N}_2$ ; *e*) un sistema formado por el calentamiento de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  puro hasta descomponerlo parcialmente en  $\text{CaO}(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$ , donde, además, alguno de cada uno de los sólidos  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  se ha sublimado en vapor. (No se agrega  $\text{CaO}$  ni  $\text{CO}_2$  desde el exterior.)

**7.6** En el ejemplo de  $\text{HCN}(\text{ac})$  en la sección 7.1, la relación  $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-} + n_{\text{CN}^-}$  se consideró una relación de electroneutralidad. Demuestre que esta ecuación puede considerarse una relación estequiométrica.

**7.7** Para un sistema de  $\text{NaCl}(\text{s})$  y  $\text{NaCl}(\text{ac})$  en equilibrio, determine  $f$  si se considera que el sólido consiste en una sola especie  $\text{NaCl}$  y que la especie del soluto presente en la solución *a*) se considera  $\text{NaCl}(\text{ac})$ ; *b*) se toman como  $\text{Na}^+(\text{ac})$  y  $\text{Cl}^-(\text{ac})$ .

**7.8** *a*) Para agua líquida pura, calcule  $c_{\text{ind}}$  y  $f$  si se considera que las especies químicas presentes son  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y dímeros de enlace de hidrógeno  $(\text{H}_2\text{O})_2$  formados por la reacción de asociación  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_2$ . *b*) ¿Qué sucede con  $c_{\text{ind}}$  y  $f$  si se añaden trímeros de enlace de hidrógeno  $(\text{H}_2\text{O})_3$  a la lista de especies?

**7.9** Encuentre la relación entre  $f$ ,  $c_{\text{ind}}$  y  $p$  si *a*) paredes rígidas, permeables y térmicamente conductoras separan todas las fases de un sistema; *b*) paredes móviles, impermeables y térmicamente conductoras separan todas las fases de un sistema.

## Sección 7.2

**7.10** ¿Verdadero o falso? *a*) El punto de ebullición estándar es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm. *b*) En el punto crítico de una sustancia pura, las densidades de líquido y vapor son iguales. *c*) El valor mínimo posible de  $f$  en la regla de las fases es 1. *d*) El punto de ebullición estándar del agua pura es precisamente  $100^\circ\text{C}$ . *e*) La entalpía de vaporización de un líquido se vuelve cero en el punto crítico. *f*) A lo largo de una línea en un diagrama de fase de un componente,  $f = 1$ . *g*) En el punto triple de sólido-líquido-gas de un sistema de un componente,  $f = 0$ . *h*)  $\text{CO}_2$  no tiene punto de ebullición estándar. *i*) El hielo se funde arriba de  $0.00^\circ\text{C}$  si la presión es de 100 torr.

**7.11** Para cada una de las siguientes condiciones, indique cuál fase (sólido, líquido o gas) de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene potencial químico más bajo. *a*)  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm; *b*)  $25^\circ\text{C}$  y 0.1 torr; *c*)  $0^\circ\text{C}$  y 500 atm; *d*)  $100^\circ\text{C}$  y 10 atm, y *e*)  $100^\circ\text{C}$  y 0.1 atm.

**7.12** Para el diagrama de fase de  $\text{H}_2\text{O}$  de la figura 7.1a), indique el número de grados de libertad *a*) a lo largo de la línea AC; *b*) en el área líquida y *c*) en el punto triple A.

**7.13** La presión de vapor de agua a  $25^\circ\text{C}$  es 23.76 torr. *a*) Si se ponen 0.360 g de  $\text{H}_2\text{O}$  en un recipiente rígido vacío a  $25^\circ\text{C}$  con  $V = 10.0$  L, indique qué fase(s) está(n) presente(s) en el equilibrio y la masa de  $\text{H}_2\text{O}$  en cada fase. *b*) Lo mismo que *a*), salvo que  $V = 20.0$  L. Señale cualquier aproximación que realice.

**7.14** El Ar tiene puntos de fusión y ebullición estándar de  $83.8$  y  $87.3$  K; su punto triple está en  $83.8$  K y  $0.7$  atm, y su temperatura y presión crítica son  $151$  K y  $48$  atm. Indique si Ar es sólido, líquido o gas en cada una de las siguientes condiciones: *a*)  $0.9$  atm y  $90$  K; *b*)  $0.7$  atm y  $80$  K; *c*)  $0.8$  atm y  $88$  K; *d*)  $0.8$  atm y  $84$  K; *e*)  $1.2$  atm y  $83.5$  K; *f*)  $1.2$  atm y  $86$  K, y *g*)  $0.5$  atm y  $84$  K.

**7.15** La figura 3.7 muestra una trayectoria isobárica reversible de agua líquida a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm a hielo a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm. Con ayuda de la figura 7.1 idee una trayectoria isotérmica reversible entre estos dos estados.

**7.16** Por cada par, señale cuál sustancia tiene el mayor  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  en su punto de ebullición estándar: *a*) Ne o Ar; *b*)  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{S}$ , y *c*)  $\text{C}_2\text{H}_6$  o  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

**7.17** El punto de ebullición estándar de  $\text{CS}_2$  es  $319.4$  K. Estime  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  y  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  de  $\text{CS}_2$  en el punto de ebullición estándar con *a*) la regla de Trouton, y *b*) la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

**7.18** Con la relación entre entropía y desorden explique por qué el punto de ebullición estándar  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  de un líquido con enlace de hidrógeno excede el valor de la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

**7.19** Dados los puntos de ebullición estándar de  $81.7$  K para CO,  $614$  K para antraceno,  $1691$  K para  $\text{MgCl}_2$  y  $2846$  K para Cu, *a*) estime  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pee}}$  de cada una de estas sustancias con la mayor precisión posible; *b*) con las fuentes de datos de fin de capítulo encuentre los valores experimentales de  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pee}}$  y calcule los errores porcentuales en sus estimaciones.

**7.20** Considere el siguiente proceso isotérmico reversible de dos etapas: vaporización de un mol de líquido *i* a  $T_{\text{pee},i}$  y 1 atm a *i* gaseoso con volumen molar  $V_{m,i}$ ; cambio de volumen del gas *i* desde  $V_{m,i}$  hasta cierto volumen molar fijo  $V_m^\dagger$ . Muestre que si  $\Delta S_m$  para el proceso de dos etapas se supone igual para cualquier líquido, se tiene la regla de Trouton-Hildebrand-Everett  $\Delta_{\text{vap}}S_{m,\text{pee}} = a + R \ln(T_{\text{pee}}/\text{K})$ , donde *a* es una constante.

## Sección 7.3

**7.21** ¿Verdadero o falso? *a*) En un cambio de fase reversible con *T* y *P* constantes,  $\Delta S = \Delta H/T$ . *b*) La relación  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  no debe aplicarse a transiciones sólido-líquido. *c*) La relación  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  no debe aplicarse a transiciones sólido-vapor. *d*) La relación  $d \ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$  no debe aplicarse cerca del punto crítico. *e*)  $\int_{T_1}^{T_2} (1/T) dT = \ln(T_2 - T_1)$ . *f*)  $\int_{T_1}^{T_2} (1/T) dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$ .

**7.22** El punto de ebullición estándar del éter dietílico ("éter") es  $34.5^\circ\text{C}$ , y su  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pee}}$  es de  $6.38$  kcal/mol. Encuentre la presión de vapor del éter a  $25.0^\circ\text{C}$ . Indique cualquier aproximación que realice.

**7.23** Con la ecuación de Clapeyron y los datos del problema 2.49 encuentre la presión a la cual se congela agua a *a*)  $-1.00^\circ\text{C}$  y *b*)

–10.00°C. *c*) Los valores experimentales de estas presiones son 131 atm y 1 090 atm. Explique por qué el valor que encontró en *b*) tiene un error tan grande.

**7.24** El calor de fusión de Hg en su punto de fusión estándar, –38.9°C, es 2.82 cal/g. Las densidades de Hg(*s*) y Hg(*l*) a –38.9°C y 1 atm son, respectivamente, 14.193 y 13.690 g/cm<sup>3</sup>. Encuentre el punto de fusión de Hg a *a*) 100 atm y *b*) 500 atm.

**7.25** *a*) Repita el ejemplo del etanol de la sección 7.3 con el promedio de los valores de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  a 25°C y 78.3°C en lugar del valor de 78.3°C. Compare el resultado con la presión de vapor experimental a 25°C. *b*) Los volúmenes molares reales del vapor de etanol en los intervalos de temperatura y presión de este ejemplo son menores que los predichos por  $PV_m = RT$ . ¿La inclusión de no idealidad del vapor mejora o empeora la concordancia del resultado de *a*) con la presión de vapor experimental a 25°C?

**7.26** Se determinó la entalpía promedio de sublimación de C<sub>60</sub>(*s*) (buckminsterfulereno) en el intervalo de 600 a 800 K permitiendo que el vapor en equilibrio con el sólido a temperatura constante entrara en un espectrómetro de masas y midiendo la intensidad integrada *I* de los picos de C<sub>60</sub>. Se encontró que en la gráfica de  $\ln(I/T/K)$  contra  $T^{-1}$  tenía una pendiente promedio de  $-2.18 \times 10^4$  K [C. K. Mathews *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992)]. Es posible demostrar que la presión de vapor del sólido es proporcional a *IT* (véase el problema 14.36). Determine  $\Delta_{\text{sub}}H_m$  de C<sub>60</sub>(*s*) en este intervalo de temperatura.

**7.27** La presión de vapor de agua a 25°C es 23.76 torr. Calcule el valor promedio de  $\Delta H_m$  de vaporización del agua sobre el intervalo de temperatura 25°C a 100°C.

**7.28** El  $\Delta H$  de vaporización del agua es 539.4 cal/g en el punto de ebullición estándar. *a*) Muchas bacterias sobreviven a 100°C formando esporas. La mayoría de las esporas bacterianas muere a 120°C. En consecuencia, los autoclaves para esterilizar instrumentos médicos y de laboratorio se presurizan para elevar el punto de ebullición del agua a 120°C. ¿A qué presión hervirá el agua a 120°C? *b*) ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en la cima del Monte Pike (14 100 pies de altura), donde la presión atmosférica es por lo común de 446 torr?

**7.29** Algunas presiones de vapor de Hg líquido son:

<i>t</i>	80.0°C	100.0°C	120.0°C	140.0°C
<i>P</i> /torr	0.08880	0.2729	0.7457	1.845

*a*) Encuentre el  $\Delta H_m$  promedio de vaporización en este intervalo de temperatura a partir de una gráfica de  $\ln P$  contra  $1/T$ . *b*) Determine la presión de vapor a 160°C. *c*) Estime el punto de ebullición estándar de Hg. *d*) Repita *b*) con el Solver de la hoja de cálculo para reducir las sumas de los cuadrados de las desviaciones de los valores *P* calculados respecto de los valores observados.

**7.30** Algunas presiones de vapor CO<sub>2</sub> sólido son:

<i>t</i>	–120.0°C	–110.0°C	–100.0°C	–90.0°C
<i>P</i> /torr	9.81	34.63	104.81	279.5

*a*) Encuentre el  $\Delta H_m$  promedio de sublimación en este intervalo de temperatura. *b*) Determine la presión de vapor a –75°C.

**7.31** Con la regla de Trouton demuestre que el cambio de  $\Delta T$  en el punto de ebullición estándar  $T_{\text{pee}}$  debido a un pequeño cambio  $\Delta P$  en la presión es aproximadamente  $\Delta T \approx T_{\text{pee}} \Delta P / (10^{1/2} \text{ atm})$ .

**7.32** *a*) A 0.01°C,  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de H<sub>2</sub>O es 45.06 kJ/mol, y  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  de hielo es 6.01 kJ/mol. Determine  $\Delta H_m$  para la sublimación del hielo a 0.01°C. *b*) Calcule la pendiente de  $dP/dT$  de cada una de las tres

líneas en el punto triple del H<sub>2</sub>O. Consulte en el problema 2.49 datos adicionales. Señale cualquier aproximación que realice.

**7.33** Datos de presión de vapor contra temperatura se representan a menudo mediante la *ecuación de Antoine*

$$\ln(P/\text{torr}) = A - B/(T/K + C)$$

donde *A*, *B* y *C* son constantes elegidas para ajustar los datos y *K* = 1 kelvin. La ecuación de Antoine es muy exacta sobre un intervalo limitado de presión de vapor, por lo general de 10 torr a 1 500 torr. Para H<sub>2</sub>O en el intervalo de temperatura de 11°C a 168°C, las constantes de Antoine son *A* = 18.3036, *B* = 3 816.44, *C* = –46.13. *a*) Con la ecuación de Antoine encuentre las presiones de vapor de H<sub>2</sub>O a 25°C y 150°C, y compare con los valores experimentales de 23.77 torr y 3 569 torr. *b*) Con la ecuación de Antoine calcule  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de H<sub>2</sub>O a 100°C. Señale cualquier aproximación que realice. (Para resultados más exactos consulte el problema 8.43.)

**7.34** Demuestre que cuando  $T_2 - T_1 \ll T_1$ , la ecuación (7.25) puede sustituirse por (7.24). *Sugerencias:* En (7.25), reemplace  $T_2$  por  $T_1 + \Delta T$  y use (8.36).

**7.35** La presión de vapor SO<sub>2</sub>(*s*) es 1.00 torr a 177.0 K y 10.0 torr a 195.8 K. La presión de vapor de SO<sub>2</sub>(*l*) es 33.4 torr a 209.6 K y 100.0 torr a 225.3 K. *a*) Encuentre la temperatura y presión del punto triple de SO<sub>2</sub>. Señale cualquier aproximación que realice. *b*) Encuentre  $\Delta H_m$  de fusión de SO<sub>2</sub> en el punto triple.

**7.36** El punto de fusión estándar de Ni es 1 452°C. La presión de vapor de Ni líquido es 0.100 torr a 1 606°C y 1.00 torr a 1 805°C. El calor molar de fusión de Ni es 4.2<sub>5</sub> kcal/mol. Mediante aproximaciones razonables, estime la presión de vapor de Ni sólido a 1 200°C.

## Sección 7.4

**7.37** A 1 000 K y 1 bar,  $V_m$  de grafito es 1.97 cm<sup>3</sup>/mol mayor que el de diamante, y  $\Delta_f G_{\text{di}}^\circ = 6.07$  kJ/mol. Encuentre la presión del punto de 1 000 K en la línea de transición de fase diamante-grafito.

**7.38** La forma estable de estaño a temperatura y presión ambiente es estaño blanco, que tiene una estructura cristalina metálica. Cuando se usa estaño en construcción en climas fríos, se puede convertir de manera gradual a la forma alotrópica gris, cuya estructura es no metálica. Con los datos del apéndice encuentre la temperatura por debajo de la cual el estaño gris es la forma estable de 1 bar. Señale cualquier aproximación que realice.

**7.39** En el ejemplo 7.7 de la sección 7.4 se encontró que el valor de 15 100 bar es la presión de transición de grafito-diamante a 25°C. En esta última temperatura, el grafito es más compresible que el diamante. Si se tomara en cuenta esto, explique por qué se obtendría una presión de transición mayor que 15 100 bar.

**7.40** Si *B* y *C* son dos formas polimórficas de un sólido y si *B* es más estable que *C* con *T* y *P* ambiente, demuestre que *C* debe ser más soluble en agua que *B* con *T* y *P* ambiente.

## Sección 7.5

**7.41** Trace *H* contra *T* para *a*) una transición de primer orden; *b*) una transición de segundo orden; *c*) una transición lambda donde  $C_p$  es infinita a  $T_\lambda$ . (*Sugerencia:* Utilice la ecuación (4.30).] Repita el problema con *S* contra *T*.

**7.42** Para  $\beta$ -latón, considere que los sitios ocupados por los átomos de Cu a  $T = 0$  se denominan sitios C<sub>0</sub> y que los sitios de Zn a  $T = 0$  se llaman Z<sub>0</sub>. En cualquier temperatura *T*, sea *r* el número de átomos en las posiciones correctas (un átomo de Cu en un sitio C<sub>0</sub> o un Zn en un

$Z_0$ ) y sea  $w$  el número de átomos de posiciones incorrectas (Cu en un sitio  $Z_0$  o Zn en  $C_0$ ). Se define el parámetro de *orden de largo alcance*  $\sigma_l$  como  $\sigma_l \equiv (r - w)/(r + w)$ . a) ¿Cuánto vale  $\sigma_l$  a  $T = 0$ ? b) ¿Cuál es el valor de  $\sigma_l$  si todos los átomos están en sitios incorrectos? ¿Esta situación sería muy ordenada o muy desordenada? c) ¿Cuánto vale  $\sigma_l$  en  $T_\lambda$ , donde el número de átomos localizados correctamente y de átomos localizados incorrectamente es el mismo? d) ¿Cuál es el valor de  $\sigma_l$  en cada uno de los esquemas de la figura 7.12? Sea  $n_p$  el número total de pares de átomos continuos en  $\beta$ -latón y sea  $n_{pp}$  el número de pares contiguos correctos (Cu-Zn o Zn-Cu). El parámetro de *orden de corto alcance*  $\sigma_s$  se define como  $\sigma_s \equiv 2n_{pp}/n_p - 1$ . e) ¿Cuánto vale  $\sigma_s$  en  $T = 0$ ? f) ¿Cuál es el valor de  $\sigma_s$  en el límite  $T \rightarrow \infty$  de desorden completo? g) ¿Cuál es el valor  $\sigma_s$  en cada uno de los esquemas de la figura 7.12? *Nota:* Cuente sólo los pares de átomos contiguos; éstos son pares con un átomo en el centro del cuadrado y uno en la esquina de ese cuadrado. h) Trace  $\sigma_l$  y  $\sigma_s$  contra  $T/T_\lambda$  con los resultados de este problema y la información de la sección 7.5.

**7.43** Explique qué pasa con la transición lambda de orden y desorden en HI(s). (*Sugerencia:* Esta molécula es polar.)

**7.44** Para  $T_\lambda - 10^{-2} \text{ K} < T < T_\lambda - 10^{-9} \text{ K}$ , valores de  $C_p$  medidos de He líquido obedecen la relación [J. A. Lipa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 944 (1996)]

$$C_p/(\text{J/mol}\cdot\text{K}) = (A'/\alpha) t^{-\alpha} (1 + Dt^{1/2} + Et) + B$$

donde  $A' = 5.7015$ ,  $\alpha = -0.01285$ ,  $D = -0.0228$ ,  $E = 0.323$ ,  $B = 456.28$  y  $t \equiv 1 - T/T_\lambda$ . Para  $T_\lambda + 10^{-6} \text{ K} > T > T_\lambda + 10^{-8} \text{ K}$  se cumple la misma ecuación salvo que  $A'$  se reemplaza por  $A = 6.094$  y  $t$  se reemplaza por  $s \equiv T/T_\lambda - 1$ . a) Suponga que estas expresiones se cumplen hasta  $T_\lambda$  y encuentre  $C_p$  en  $T_\lambda$ . b) Encuentre  $\partial C_p/\partial T$  en  $T_\lambda$ . c) Con una hoja de cálculo u otro programa grafique  $C_p$  contra  $(T - T_\lambda)/T_\lambda$  en la región cercana a  $T_\lambda$ . ( $\alpha$  se denomina *exponente crítico*. Existe una amplia teoría dedicada a la predicción de  $\alpha$  y otros exponentes críticos para transiciones de fases continuas. Véase J. J. Binney *et al.*, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford, 1992.)

## Sección 7.7

**7.45** ¿Verdadero o falso? a) El incremento del área de interfase líquido-vapor aumenta la  $U$  del sistema. b) La tensión superficial de un líquido tiende a cero cuando la temperatura crítica está cercana.

**7.46** Verifique las unidades de tensión superficial de (7.27).

**7.47** a) Calcule el área de la superficie de una esfera de oro de 1.0  $\text{cm}^3$ . b) Calcule el área de superficie de una dispersión coloidal de 1.0  $\text{cm}^3$  de oro en la cual cada partícula de oro es una esfera de 30 nm de radio.

**7.48** Calcule el trabajo mínimo necesario para aumentar el área de la superficie de agua de 2.0  $\text{cm}^2$  a 5.0  $\text{cm}^2$  a 20°C. La tensión superficial del agua es 73 mN/m a 20°C.

**7.49** La tensión superficial del acetato de etilo a 0°C es 26.5 mN/m, y su temperatura crítica, de 523.2 K. Estime su tensión superficial a 50°C. El valor experimental es de 20.2 mN/m.

**7.50** J. R. Brock y R. B. Bird [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1**, 174 (1955)] observaron que, en líquidos que no son muy polares o con enlace de hidrógeno, la constante  $\gamma_0$  en (7.28) suele aproximarse bien mediante

$$\gamma_0 = (P_c/\text{atm})^{2/3} (T_c/\text{K})^{1/3} (0.432/Z_c - 0.951) \text{ dina/cm}$$

donde  $P_c$ ,  $T_c$  y  $Z_c$  son la presión crítica, la temperatura crítica y el factor de compresibilidad. Para acetato de etilo,  $P_c = 37.8 \text{ atm}$ ,  $T_c = 523.2 \text{ K}$  y  $Z_c = 0.252$ . Calcule el error porcentual del valor predicho de Brock-Bird de  $\gamma$  para acetato de etilo a 0°C. El valor experimental es 26.5 dina/cm.

**7.51** Calcule  $\gamma/l_z$  en la ecuación (7.30) para los valores típicos  $l_z = 10 \text{ cm}$  y  $\gamma = 50 \text{ dina/cm}$ ; exprese su respuesta en atmósferas.

## Sección 7.8

**7.52** ¿Verdadero o falso? a) En equilibrio en un sistema cerrado sin paredes entre fases, todas las fases deben estar a la misma temperatura y a la misma presión. b) Para un sistema de dos fases con una interfase curva, la fase del lado cóncavo está a mayor presión que la otra fase.

**7.53** Calcule la presión en el interior de una burbuja de gas en agua a 20°C si la presión del agua es 760 torr y el radio de la burbuja es 0.040 cm. Consulte el problema 7.48 respecto de  $\gamma$ .

**7.54** A 20°C, el ascenso capilar a nivel del mar de metanol en contacto con aire en un tubo con diámetro interior de 0.350 mm es 3.33 cm. El ángulo de contacto es cero. Las densidades de metanol y aire a 20°C son 0.7914 y 0.0012  $\text{g/cm}^3$ . Determine  $\gamma$  para  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 20°C.

**7.55** Para la interfase de Hg-aire en vidrio,  $\theta = 140^\circ$ . Encuentre la depresión de capilaridad de Hg en contacto con aire a 20°C en un tubo de vidrio con diámetro interior de 0.350 mm. Para Hg a 20°C,  $\rho = 13.59 \text{ g/cm}^3$  y  $\gamma = 490 \text{ erg/cm}^2$ . (Véase el problema 7.54.)

**7.56** A 20°C, la tensión interfacial para los líquidos  $n$ -hexano y agua es 52.2  $\text{erg/cm}^2$ . Las densidades de  $n$ -hexano y agua a 20°C son 0.6599 y 0.9982  $\text{g/cm}^3$ . Si se supone un ángulo de contacto cero, calcule el ascenso capilar a 20°C en un tubo de diámetro interior igual a 0.350 mm insertado en un sistema  $n$ -hexano-agua de dos fases.

**7.57** a) En la ecuación (7.37),  $h$  es la altura del fondo del menisco. En consecuencia, la ecuación (7.37) ignora la presión debida a la pequeña cantidad de líquido  $\beta$  que está arriba del fondo del menisco. Muestre que, si este líquido se toma en cuenta, entonces  $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr(h + \frac{1}{3}r)$  para  $\theta = 0$ . b) Repita el problema 7.54 con esta ecuación más exacta.

**7.58** Dos tubos capilares con radios interiores de 0.600 y 0.400 mm se introducen en un líquido con densidad igual a 0.901  $\text{g/cm}^3$  en contacto con aire de densidad 0.001  $\text{g/cm}^3$ . La diferencia entre los ascensos capilares en los tubos es de 1.00 cm. Determine  $\gamma$ . Suponga un ángulo de contacto cero.

## Sección 7.9

**7.59** Sea  $K_c^\circ$  la constante de equilibrio estándar de escala de concentración para el equilibrio  $nL \rightleftharpoons L_n$  entre monómeros y micelas en solución, donde L es una especie no cargada (por ejemplo, un polioxietileno). a) Sea  $c$  la concentración estequiométrica del soluto (es decir, el número de moles de monómero para preparar un litro de solución) y sea  $x$  la concentración de micelas en equilibrio:  $x = [L_n]$ , donde los corchetes denotan concentración. Muestre que  $c = nx + (x/K_c^\circ)^{1/n}$ . Suponga que todos los coeficientes de actividad son 1. b) Sea  $f$  la fracción de L presente como monómero. Muestre que  $f = 1 - nx/c$ . c) Para  $n = 50$  y  $K_c^\circ = 10^{200}$ , calcule y grafique  $[L]$ ,  $n[L_n]$  y  $f$  como funciones de  $c$ . (*Sugerencia:* Calcule  $c$  para diversos valores supuestos de  $x$ , en vez de lo inverso.) d) Si la cmc se toma como valor de  $c$  para el cual  $f = 0.5$ , proporcione el valor de cmc.

## General

**7.60** ¿Qué tiene la presión de vapor más alta a  $-20^\circ\text{C}$ , hielo o agua líquida superenfriada? Explique.

**7.61** En el punto triple sólido-líquido-vapor de una sustancia pura, ¿qué tiene la pendiente más grande, la línea sólido-vapor o la línea líquido-vapor? Explique.

**7.62** Un vaso de precipitados a nivel del mar contiene agua pura. Calcule la diferencia entre el punto de congelación del agua en la superficie y la del agua 10 cm debajo de la superficie.

**7.63** En el fondo del mar de las islas Galápagos emana agua calentada a 350°C de ventilas hidrotermales a una profundidad de 3000 m. ¿A esta profundidad el agua hierve o permanece líquida? La presión de vapor del agua es 163 atm a 350°C. (El calor de esta agua se usa como fuente de energía por las bacterias oxidantes de azufre contenidas en los tejidos de gusanos tubulares que viven en el fondo del océano.)

**7.64** En el problema 4.28b se encontró que  $\Delta G$  es  $-2.76$  cal/g para la conversión de agua superenfriada a hielo, ambos a  $-10^\circ\text{C}$  y 1 atm. La presión de vapor del hielo es 1.950 torr a  $-10^\circ\text{C}$ . Determine la presión de vapor de agua superenfriada a  $-10^\circ\text{C}$ . Ignore el efecto de los cambios de presión sobre  $G_m$  de las fases condensadas.

**7.65** La presión de vapor de agua líquida a  $0.01^\circ\text{C}$  es 4.585 torr. Encuentre la presión de vapor del hielo a  $0.01^\circ\text{C}$ .

**7.66** a) Considere un sistema de dos fases, donde una fase es líquido puro A y la segunda fase es una mezcla de gases ideales de vapor A con el gas inerte B (supuesto insoluble en el líquido A). La presencia del gas B cambia  $\mu_A^l$ , el potencial químico del líquido A, porque B aumenta la presión total en la fase líquida. Sin embargo, como el vapor se supone ideal, la presencia de B no afecta  $\mu_A^g$ , el potencial químico de A en la fase de vapor [véase la ecuación (6.4)]. Debido a su efecto en  $\mu_A^l$ , el gas B afecta la posición de equilibrio del líquido-vapor y su presencia cambia la presión de vapor de equilibrio de A. Imagine un cambio infinitesimal e isotérmico  $dP$  en la presión total  $P$  del sistema. Muestre que esto causa un cambio  $dP_A$  en la presión de vapor de A dado por

$$\frac{dP_A}{dP} = \frac{V_{m,A}^l}{V_{m,A}^g} = \frac{V_{m,A}^l P_A}{RT} \quad T \text{ const.} \quad (7.38)$$

La ecuación (7.38) a menudo se denomina la ecuación de Gibbs. Como  $V_{m,A}^l$  es mucho menor que  $V_{m,A}^g$ , la presencia del gas B a presiones bajas o moderadas sólo tiene un pequeño efecto en la presión de vapor de A. b) La presión de vapor de agua a  $25^\circ\text{C}$  es 23.76 torr. Calcule la presión de vapor de agua a  $25^\circ\text{C}$  en presencia de 1 atm de gas ideal inerte insoluble en agua.

**7.67** La presión de vapor de agua a  $25^\circ\text{C}$  es 23.766 torr. Calcule  $\Delta G_{298}^\circ$  para el proceso  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ . Suponga que el vapor es ideal. Compare con el valor encontrado a partir de los datos del apéndice.

**7.68** El benceno obedece la regla de Trouton, y su punto de ebullición estándar es  $80.1^\circ\text{C}$ . a) Con (7.22) deduzca una ecuación para la presión de vapor de benceno como función de  $T$ . b) Encuentre la presión de vapor de  $\text{C}_6\text{H}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ . c) Encuentre el punto de ebullición de  $\text{C}_6\text{H}_6$  a 620 torr.

**7.69** Algunas presiones de vapor para  $\text{H}_2\text{O}(l)$  son 4.258 torr a  $-1.00^\circ\text{C}$ , 4.926 torr a  $1.00^\circ\text{C}$ , 733.24 torr a  $99.00^\circ\text{C}$  y 787.57 torr a  $101.00^\circ\text{C}$ . a) Calcule  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  y  $\Delta G_m$  para la vaporización de equilibrio de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $0^\circ\text{C}$  y a  $100^\circ\text{C}$ . Explique por qué el valor calculado de  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  a  $100^\circ\text{C}$  difiere un poco del valor verdadero. b) Calcule  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la vaporización de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $0^\circ\text{C}$ ; haga aproximaciones razonables. La presión de vapor de agua a  $0^\circ\text{C}$  es 4.58 torr.

**7.70** Se prepara una solución mezclando  $n_A^e$  moles del solvente A con  $n_B^e$  moles del soluto B. La  $e$  representa estequiométrico e indica que estos números de moles no necesariamente son los números de moles de A y B realmente presentes en la solución, pues A y B pueden experimentar reacciones en la solución. En esta última, A y B reaccionan para formar E y F de acuerdo con



Si  $b = 0$ , esta reacción puede ser la disociación o asociación del solvente. Si  $b \neq 0$ , la reacción puede ser la solvatación del soluto B. Ni E ni F se añaden desde el exterior. Por tanto,  $c_{\text{ind}} = c - r - a = 4 - 1 - 1 = 2$ .

Considere que se añade  $dn_A^e$  y  $dn_B^e$  moles de A y B a la solución desde el exterior. Esta adición desplaza el equilibrio de la reacción hacia la derecha, y la medida de la adición cambia en  $d\xi$ . Como  $dn_i = \nu_i d\xi$  para una reacción, el cambio real en el número de moles de A es  $dn_A = dn_A^e + \nu_A d\xi = dn_A^e - a d\xi$ . La cantidad  $\sum_i \mu_i dn_i$  que ocurre en la ecuación de Gibbs para  $dG$  es  $\sum_i \mu_i dn_i = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F$ . a) Muestre que

$$\sum_i \mu_i dn_i = \mu_A dn_A^e + \mu_B dn_B^e$$

en tanto se mantenga el equilibrio químico. Así, se puede tomar la suma sólo de los componentes independientes A y B e ignorar la solvatación, asociación o disociación. b) Con el resultado de la parte a) demuestre que

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A^e)_{T,P,n_B^e}$$

**7.71** Para presiones inferiores a  $10^4$  atm, ¿cuál de las siguientes fases puede existir a temperaturas arbitrariamente cercanas al cero absoluto: a)  $\text{H}_2\text{O}(s)$ ; b)  $\text{H}_2\text{O}(l)$ ; c)  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ?

**7.72** De acuerdo con la ecuación (7.34), una gota de líquido de radio  $r$  está a una presión más alta que el vapor con el que está en equilibrio. Esta presión aumentada afecta el potencial químico del líquido y eleva su presión de vapor un poco. a) Con la forma integrada de la ecuación (7.38) en el problema 7.66 muestre que la presión de vapor  $P_r$  de tal gota es

$$P_r = P \exp(2\gamma V_{m,l}/rRT)$$

donde  $V_{m,l}$  es el volumen molar del líquido y  $P$  es la presión del vapor total. Ésta es la *ecuación de Kelvin*. b) La presión de vapor y la tensión superficial de agua a  $20^\circ\text{C}$  son 17.535 torr y 73 dina/cm. Calcule la presión de vapor a  $20^\circ\text{C}$  de una gota de agua de  $1.00 \times 10^{-5}$  cm de radio.

**7.73** ¿Verdadero o falso? a) En un sistema de un componente, el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es tres. b) La ecuación  $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V)$  es exacta. c) La ecuación  $d \ln P/dT = \Delta H_m/RT^2$  es exacta. d) Cuando tres fases coexisten en equilibrio en un sistema de un componente, una de las fases debe ser un gas, una debe ser un líquido y una debe ser un sólido. e) En un sistema de un componente, la fase más estable con  $T$  y  $P$  dadas es la fase con la  $G_m$  más baja. f)  $\text{H}_2\text{O}$  sólida no puede existir a  $100^\circ\text{C}$  como fase estable. g) En una sustancia pura, la presión de vapor del sólido es igual a la presión de vapor del líquido a la temperatura del punto triple. h) No puede existir agua líquida a 1 atm y  $150^\circ\text{C}$ . i) Si las fases  $\alpha$  y  $\beta$  de un sistema cerrado están en equilibrio, entonces  $\mu^\alpha$  debe ser igual a  $\mu^\beta$ .



# Gases reales

## 8.1 FACTORES DE COMPRESIBILIDAD

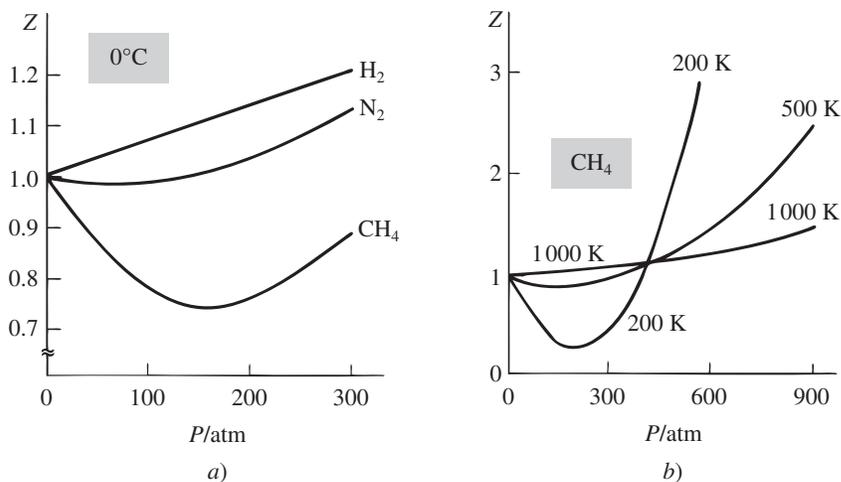
Un gas ideal sigue la ecuación de estado  $PV_m = RT$ . Este capítulo examina el comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  de gases reales.

Como medida de la desviación de la idealidad del comportamiento de un gas real, el **factor de compresibilidad** o **factor de compresión**  $Z$  de un gas se define como

$$Z(P, T) \equiv PV_m/RT \quad (8.1)$$

No debe confundirse el factor de compresibilidad  $Z$  con la compresibilidad isotérmica  $\kappa$ . Como  $V_m$  en (8.1) es una función de  $T$  y  $P$  (sección 1.7),  $Z$  es una función de  $T$  y  $P$ . En un gas ideal,  $Z = 1$  para todas las temperaturas y presiones. La figura 8.1a) muestra la variación de  $Z$  con  $P$  a  $0^\circ\text{C}$  para varios gases. La figura 8.1b) ilustra la variación de  $Z$  con  $P$  para  $\text{CH}_4$  en varias temperaturas. Advierta que  $Z = V_m/V_m^{\text{id}}$  y que  $Z = P/P_{\text{id}}$ , donde  $V_m^{\text{id}}$  es el volumen molar de un gas ideal en las mismas condiciones de  $T$  y  $P$  que el gas real, y  $P_{\text{id}}$  es la presión de un gas ideal en las mismas  $T$  y  $V_m$  que el gas real. Cuando  $Z < 1$ , el gas ejerce una presión inferior que la que ejercería el gas ideal. La figura 8.1b) muestra que, con presiones altas,  $P$  de un gas puede con facilidad ser 2 o 3 veces más grande o más pequeña que  $P_{\text{id}}$ .

Las curvas de la figura 8.1 muestran que el comportamiento ideal ( $Z = 1$ ) se acerca en el límite  $P \rightarrow 0$  y también en el límite  $T \rightarrow \infty$ . En cada uno de estos límites, el volumen del gas tiende a infinito para una cantidad fija de gas, y la densidad tiende a cero. Las desviaciones de la idealidad se deben a las fuerzas intermoleculares y al volumen distinto de cero de las propias moléculas. Con densidad cero, las moléculas están infinitamente alejadas, y las fuerzas intermoleculares son cero. Con volumen infinito, el volumen de las propias moléculas es insignificante en comparación con el volumen infinito que ocupa el gas. En consecuencia, la ecuación de estado de gas ideal se cumple en el límite de densidad de gas cero.



**Figura 8.1**

a) Factores de compresibilidad de algunos gases a  $0^\circ\text{C}$ . b) Factores de compresibilidad de metano a varias temperaturas.

Un gas real cumple entonces  $PV = ZnRT$ . Se dispone de tablas numéricas de  $Z(P, T)$  para muchos gases.

## SUMARIO

- 8.1 Factores de compresibilidad
- 8.2 Ecuaciones de estado de gases reales
- 8.3 Condensación
- 8.4 Datos críticos y ecuaciones de estado
- 8.5 Cálculo del equilibrio líquido-vapor
- 8.6 Estado crítico
- 8.7 La ley de los estados correspondientes
- 8.8 Diferencias entre propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal
- 8.9 Series de Taylor
- 8.10 Resumen

## 8.2 ECUACIONES DE ESTADO DE GASES REALES

Una fórmula algebraica para la ecuación de estado de un gas real es más conveniente que las tablas numéricas de  $Z$ . La ecuación de este tipo más conocida es la **ecuación de Van der Waals**

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{o} \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (8.2)$$

donde la primera ecuación se dividió entre  $V_m - b$  para despejar  $P$ . Además de la constante de gas  $R$ , la ecuación de Van der Waals contiene otras dos constantes,  $a$  y  $b$ , cuyos valores difieren con gases distintos. En la sección 8.4 se da un método para determinar los valores de  $a$  y  $b$ . El propósito del término  $a/V_m^2$  en (8.2) es corregir el efecto de las fuerzas atractivas intermoleculares en la presión del gas. Este término disminuye cuando aumentan  $V_m$  y la distancia intermolecular promedio. El volumen distinto de cero de las propias moléculas hace que el volumen disponible para que se muevan sea menor que  $V$ , por lo que cierto volumen  $b$  se resta de  $V_m$ . El volumen  $b$  es más o menos el mismo que el volumen molar del sólido o líquido, donde las moléculas están más cercanas unas de otras;  $b$  es aproximadamente el volumen excluido por las fuerzas repulsivas intermoleculares. La ecuación de Van der Waals es una mejora fundamental en la ecuación de gas ideal, pero no es satisfactoria con presiones muy altas, y su exactitud total es deficiente.

Una ecuación de estado de dos parámetros muy exacta para gases es la **ecuación Redlich-Kwong** [O. Redlich y J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \quad (8.3)$$

la cual es muy útil en intervalos muy amplios de  $T$  y  $P$ . Los parámetros  $a$  y  $b$  de Redlich-Kwong difieren en valor para un gas determinado de los parámetros  $a$  y  $b$  de Van der Waals.

La mecánica estadística muestra que la ecuación de estado de un gas real a no muy alta presión se expresa como la siguiente serie de potencias en  $1/V_m$ :

$$PV_m = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right] \quad (8.4)$$

Ésta es la **ecuación virial de estado**. Los coeficientes  $B, C, \dots$ , los cuales son funciones sólo de  $T$ , son los **segundo, tercero, ... coeficientes viriales**. Se encuentran a partir de datos experimentales  $P$ - $V$ - $T$  de gases (problemas 8.38 y 10.64). Frecuentemente, la limitada exactitud de los datos permite la evaluación sólo de  $B(T)$  y algunas veces de  $C(T)$ . La figura 8.2 grafica el comportamiento común de  $B$  y  $C$  contra  $T$ . Algunos valores de  $B(T)$  para Ar son

$B/(\text{cm}^3/\text{mol})$	-251	-184	-86	-47	-28	-16	-1	7	12	22
$T/\text{K}$	85	100	150	200	250	300	400	500	600	1000

La mecánica estadística produce ecuaciones que relacionan los coeficientes viriales con la energía potencial de las fuerzas intermoleculares.

Una forma equivalente de la ecuación virial (8.4) usa una serie de potencias en  $P$ :

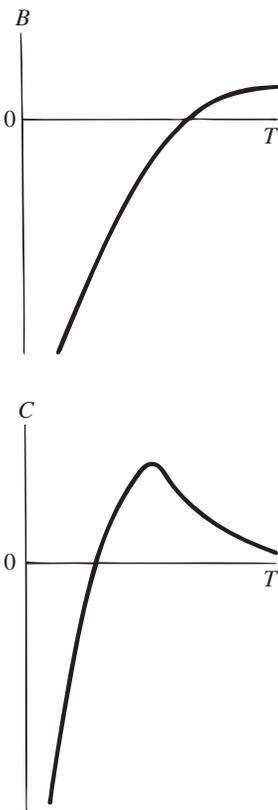
$$PV_m = RT [ 1 + B^\dagger(T)P + C^\dagger(T)P^2 + D^\dagger(T)P^3 + \dots ] \quad (8.5)$$

Las relaciones entre los coeficientes  $B^\dagger, C^\dagger, \dots$  y  $B, C, \dots$  en (8.4) se obtienen en el problema 8.4. Se encuentra que

$$B = B^\dagger RT, \quad C = (B^{\dagger 2} + C^\dagger)R^2 T^2 \quad (8.6)$$

Si  $P$  no es alta, los términos más allá de  $C/V_m^2$  o  $C^\dagger P^2$  en (8.4) y (8.5) suelen ser insignificantes y pueden omitirse. En presiones elevadas, los términos más altos adquieren importancia. En presiones muy altas, la ecuación virial falla. Para gases a presiones hasta unas cuantas atmósferas, se podrían eliminar términos después del segundo en (8.4) y (8.5), siempre que  $T$  no sea muy baja; la ecuación (8.5) se convierte en

$$V_m = RT/P + B \quad P \text{ baja} \quad (8.7)$$



**Figura 8.2**

Variación de temperatura característica del segundo y tercer coeficientes virial  $B(T)$  y  $C(T)$ .

donde se usó (8.6). La ecuación (8.7) proporciona una manera conveniente y exacta de corregir la no idealidad de un gas en  $P$  baja. La ecuación (8.7) muestra que en  $P$  baja, el segundo coeficiente virial  $B(T)$  es la corrección al volumen molar de gas ideal  $RT/P$ . Por ejemplo, para Ar(g) a 250.00 K y 1.0000 atm, la ecuación virial truncada (8.7) y la tabla precedente de valores  $B$  de Ar produce  $V_m = RT/P + B = 20\,515 \text{ cm}^3/\text{mol} - 28 \text{ cm}^3/\text{mol} = 20\,487 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

La multiplicación de la ecuación de Van der Waals (8.2) por  $V_m/RT$  produce el factor de compresibilidad  $Z \equiv PV_m/RT$  de un gas de Van der Waals (vdW) como

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \quad \text{gas vdW}$$

donde el numerador y el denominador de la primera fracción se dividieron entre  $V_m$ . Como  $1/(1 - b/V_m)$  es mayor que 1, las repulsiones intermoleculares (representadas por  $b$ ) tienden a hacer  $Z$  mayor que 1 y a  $P$  mayor que  $P_{id}$ . Como  $-a/RTV_m$  es negativo, las atracciones intermoleculares (representadas por  $a$ ) tienden a disminuir  $Z$  y a hacer  $P$  menor que  $P_{id}$ .

$b$  es aproximadamente el volumen molar del líquido, por lo que se tendrá  $b < V_m$  para el gas y  $b/V_m < 1$ . Por tanto, se utiliza la siguiente expansión en serie de  $1/(1 - b/V_m)$ :

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad \text{para } |x| < 1 \quad (8.8)$$

Quizá recuerde (8.8) de su estudio de series geométricas. La ecuación (8.8) también se deduce como serie de Taylor (sección 8.9). El uso de (8.8) con  $x = b/V_m$  da

$$\frac{PV_m}{RT} = Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots \quad \text{gas vdW} \quad (8.9)$$

La ecuación de Van der Waals tiene ahora la misma forma que la ecuación virial (8.4). La predicción de Van der Waals para el segundo coeficiente virial es  $B(T) = b - a/RT$ .

En bajas presiones,  $V_m$  es mucho más grande que  $b$  y los términos  $b^2/V_m^2$ ,  $b^3/V_m^3$ , . . . en (8.9) se ignoran para dar  $Z \approx 1 + (b - a/RT)/V_m$ . Con  $T$  baja (y  $P$  baja), se tiene  $a/RT > b$ , de modo que  $b - a/RT$  es negativo,  $Z$  es menor que 1 y  $P$  es menor que  $P_{id}$  (como en las partes de  $P$  baja de las curvas a 200 K y 500 K de  $\text{CH}_4$  en la figura 8.1b). Con  $T$  baja, las atracciones intermoleculares ( $a$  de Van der Waals) son más importantes que las repulsiones intermoleculares ( $b$  de Van der Waals) al determinar  $P$ . Con  $T$  alta (y  $P$  baja) se tiene  $b - a/RT > 0$ ,  $Z > 1$  y  $P > P_{id}$  (como en la curva a 1 000 K en la figura 8.1b). Con  $T$  alta, las moléculas chocan con mayor fuerza entre sí que con  $T$  baja, lo cual aumenta la influencia de las repulsiones sobre  $P$ .

Una comparación de las ecuaciones de estado de gases [K. K. Shah y G. Thodos, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(3), 30 (1965)] concluyó que la ecuación de Redlich-Kwong es la mejor ecuación de estado de dos parámetros. Por su sencillez y exactitud, la ecuación de Redlich-Kwong es muy empleada, pero ahora ha sido superada en gran medida por ecuaciones de estado más exactas (sección 8.4).

## Mezclas de gases

Hasta ahora se han considerado gases reales puros. En una mezcla de gases reales,  $V$  depende de las fracciones molares, así como de  $T$  y  $P$ . Un enfoque al comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  de mezcla de gases reales es usar una ecuación de estado de dos parámetros similar a la de Van der Waals o a la de Redlich-Kwong con los parámetros  $a$  y  $b$  tomados como funciones de la composición de la mezcla. Para una mezcla de dos gases, 1 y 2, a menudo se toma

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} + x_2^2 a_2 \quad \text{y} \quad b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (8.10)$$

donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los componentes.  $b$  se relaciona con el tamaño molecular, por lo que  $b$  se toma como el promedio ponderado de  $b_1$  y  $b_2$ . El parámetro  $a$  se relaciona con las atracciones intermoleculares. La cantidad  $(a_1 a_2)^{1/2}$  es una estimación de lo que puede ser la interacción intermolecular entre las moléculas del gas 1 y el gas 2. Al aplicar una ecuación de estado a una mezcla,  $V_m$  se interpreta como el **volumen molar medio** del sistema, definido por

$$V_m \equiv V/n_{\text{tot}} \quad (8.11)$$

En la ecuación de estado virial, el segundo coeficiente virial para una mezcla de dos gases es  $B = x_1^2 B_1 + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_2$ , donde  $B_{12}$  se determina mejor a partir de datos experimentales de la mezcla, pero se estima de manera tosca como  $B_{12} \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$ .

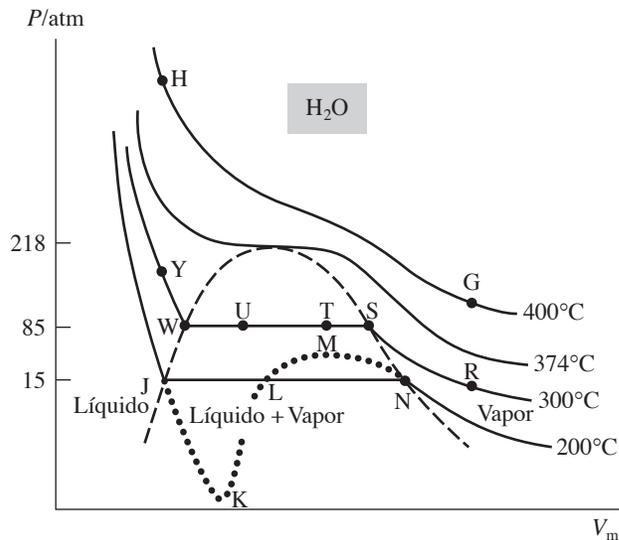
La **regla de mezcla** (8.10) funciona bien sólo si las moléculas de los gases 1 y 2 son similares (por ejemplo, dos hidrocarburos). Para mejorar el comportamiento,  $a$  en (8.10) a menudo se sustituye por  $a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(a_1 a_2)^{1/2} + x_2^2 a_2$ , donde  $k_{12}$  es una constante cuyo valor se encuentra al ajustar datos experimentales de los gases 1 y 2 y difiere para pares de gases distintos. Se han propuesto muchas otras reglas de mezcla [véase P. Ghosh, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 379 (1999)].

### 8.3 CONDENSACIÓN

En tanto  $T$  esté por debajo de la temperatura crítica, cualquier gas se condensa en un líquido cuando la presión se incrementa lo suficiente. La figura 8.3 grafica varias isothermas del  $H_2O$  en un diagrama  $P$ - $V$ . (Estas isothermas corresponden a líneas verticales sobre el diagrama de fase  $P$ - $T$  de la figura 7.1.) Para temperaturas por debajo de  $374^\circ\text{C}$ , el gas se condensa en un líquido cuando  $P$  se incrementa. Considere la isoterma de  $300^\circ\text{C}$ . Para pasar de R a S, se empuja el émbolo con lentitud, disminuyendo  $V$  y  $V_m$ , y aumentando  $P$ , mientras se mantiene el gas en un baño a temperatura constante. Tras alcanzar S, se observa ahora que si se empuja más el émbolo, se provoca que una parte del gas se licue. Cuando el volumen se reduce aún más, se licua más gas hasta que en el punto W todo se vuelve líquido. Consulte la figura 8.4. En todos los puntos entre S y W en la isoterma, están presentes dos fases. Además, la presión del gas sobre el líquido (su presión de vapor) permanece constante en todos los puntos entre S y W. (Los términos **vapor saturado** y **líquido saturado** se refieren a un gas y un líquido en equilibrio entre sí; de S a W, las fases de vapor y líquido están saturadas.) Al ir de W a Y empujando aún más el émbolo, se observa un aumento pronunciado en la presión con una pequeña reducción del volumen. Los líquidos son relativamente incompresibles. La isoterma RSTUWY en la figura 8.3 corresponde a la línea vertical RSY en la figura 7.1.

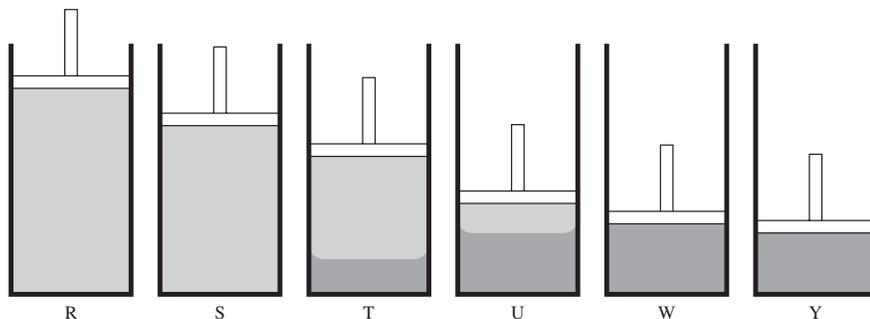
**Figura 8.3**

Isothermas del  $H_2O$  (líneas continuas). No está dibujado a escala. La línea discontinua separa las regiones de dos fases de la de una fase. El punto crítico está en la parte superior de la línea discontinua y tiene  $V_m = 56 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . En la región de dos fases,  $V_m = V/n_{\text{tot}}$ . (La curva punteada muestra el comportamiento de una isoterma de Van der Waals o de Redlich-Kwong en la región de dos fases; véase la sección 8.4.)



**Figura 8.4**

Condensación de un gas. El sistema está rodeado por un baño con  $T$  constante (no mostrado).



Por encima de la temperatura crítica (374°C para el agua), ninguna cantidad de compresión causa la formación de la fase líquida en equilibrio con el gas. Cuando hay una aproximación a la isoterma crítica desde abajo, la longitud de la porción horizontal de una isoterma donde coexisten líquido y gas disminuye hasta alcanzar cero en el punto crítico. Los volúmenes molares del líquido y gas saturados a 300°C se indican mediante los puntos W y S. Cuando  $T$  aumenta, disminuye la diferencia entre los volúmenes molares del líquido y gas saturados, hasta llegar a cero en el punto crítico (figura 7.2).

La presión, temperatura y volumen molar en el punto crítico son la **presión crítica**  $P_c$ , la **temperatura crítica**  $T_c$  y el **volumen crítico (molar)**  $V_{m,c}$ . La tabla 8.1 lista algunos datos.

**TABLA 8.1****Constantes críticas**

Especies	$T_c$ /K	$P_c$ /atm	$V_{m,c}$ /(cm <sup>3</sup> /mol)	Especies	$T_c$ /K	$P_c$ /atm	$V_{m,c}$ /(cm <sup>3</sup> /mol)
Ne	44.4	27.2	41.7	CO <sub>2</sub>	304.2	72.88	94.0
Ar	150.9	48.3	74.6	HCl	324.6	82.0	81.
N <sub>2</sub>	126.2	33.5	89.5	CH <sub>3</sub> OH	512.5	80.8	117.
H <sub>2</sub> O	647.1	217.8	56.0	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	568.8	24.5	492.
D <sub>2</sub> O	643.9	213.9	56.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.8	41.9	203.
H <sub>2</sub> S	373.2	88.2	98.5	I <sub>2</sub>	819.	115.	155.
				Ag	7 480.	5 000.	58.

Para la mayoría de las sustancias,  $T_c$  es casi 1.6 veces la temperatura absoluta  $T_{pen}$  del punto de ebullición normal:  $T_c \approx 1.6T_{pen}$ . Asimismo,  $V_{m,c}$  suele ser casi 2.7 veces el volumen molar del punto de ebullición normal  $V_{m,pen}$ .  $P_c$  es por lo común de 10 a 100 atm. Arriba de  $T_c$ , la energía cinética molecular (cuyo valor promedio es  $\frac{3}{2}kT$  por molécula) es lo bastante grande para superar las fuerzas de atracción intermolecular, y ninguna cantidad de presión licuará al gas. En  $T_{pen}$ , la fracción de moléculas que tienen suficiente energía cinética para escapar de las atracciones intermoleculares es lo bastante grande para hacer que la presión de vapor sea igual a 1 atm. Tanto  $T_c$  como  $T_{pen}$  están determinadas por las fuerzas intermoleculares, de modo que  $T_c$  y  $T_{pen}$  están correlacionadas.

Suele pensarse en convertir un gas en líquido mediante un proceso que implica un cambio repentino en la densidad entre el gas y el líquido, de manera que se pasa a través de una región de dos fases en el proceso de licuefacción. Por ejemplo, para la isoterma RSTUWY en la figura 8.3, están presentes dos fases entre los puntos S y W: una fase gaseosa de volumen molar  $V_{mS}$  y una fase líquida de volumen molar  $V_{mW}$ . (Como  $T$  y  $P$  son constantes a lo largo de SW, los volúmenes molares de gas y líquido permanecen constantes a lo largo de SW. Las cantidades reales de gas y líquido cambian al ir de S a W, por lo que los volúmenes reales de gas y líquido varían a lo largo de SW.) Como  $V_{mS} > V_{mW}$ , la densidad del gas es menor que la densidad del líquido. Sin embargo, como se señaló en la sección 7.2, se puede cambiar un gas en un líquido mediante un proceso en el cual siempre está presente sólo una fase individual cuya densidad muestra cambios no discontinuos. Por ejemplo, en la figura 8.3 se podría ir verticalmente de R a G, luego de manera isotérmica hacia H y por último de modo vertical hacia Y. Se terminaría con un líquido en Y pero, durante el proceso RGHY, las propiedades del sistema varían de manera continua y no hay punto en el que se podría decir que el sistema cambia de gas a líquido.

Así, hay una continuidad entre los estados gaseoso y líquido. Al reconocer esta continuidad, el término **fluido** se refiere a un líquido o a un gas. Lo que de manera común se llama un líquido puede verse como un gas muy denso. Sólo cuando ambas fases están presentes en el sistema hay una clara distinción entre estados líquido y gaseoso. Sin embargo, en un sistema fluido de una fase es usual definir un **líquido** como un fluido cuya temperatura está por debajo de la temperatura crítica  $T_c$  y cuyo volumen molar es menor que  $V_{m,c}$  (por lo que su densidad es mayor que la densidad crítica). Si no se cumplen estas dos condiciones, el fluido se denomina **gas**. Algunas personas hacen una distinción adicional entre *gas* y *vapor*, pero se usarán estas palabras de manera indistinta.

Un **fluido supercrítico** es aquel cuya temperatura  $T$  y presión  $P$  satisfacen  $T > T_c$  y  $P > P_c$ . Para el CO<sub>2</sub>, la región supercrítica en la figura 7.3 es esa porción de la región debajo de la

línea de equilibrio sólido-líquido donde tanto  $t > t_c = 31^\circ\text{C}$  como  $P > P_c = 73 \text{ atm}$ . La densidad de un fluido supercrítico se asemeja más a la de un líquido que a la de un gas, pero es significativamente menor que para el líquido en condiciones comunes. Por ejemplo, la tabla 8.1 da la densidad de  $\text{H}_2\text{O}$  en el punto crítico como  $0.32 \text{ g/cm}^3$ , comparada con  $1.00 \text{ g/cm}^3$  con  $T$  y  $P$  ambiente. (Recuerde que  $V_{m,c} \approx 2.7 V_{m,\text{pen}}$ .) En líquidos comunes a temperatura ambiente existe un pequeño espacio entre las moléculas, por lo que la difusión de moléculas de soluto a través del líquido es lenta. En fluidos supercríticos, que tienen una gran cantidad de espacio entre moléculas, la difusión de solutos es mucho más rápida que en líquidos comunes y la viscosidad es mucho más baja que en líquidos comunes. Además, las propiedades de fluidos supercríticos en la región cercana al punto crítico varían con mucha rapidez con  $P$  y  $T$ , de modo que estas propiedades se “ajustan” a los valores deseados al variar  $P$  y  $T$ .

El  $\text{CO}_2$  supercrítico se comercializa como solvente para descafeinar café y extraer fragancias de materias primas de perfumes. El agua supercrítica y la casi crítica son buenos solventes para compuestos orgánicos, y se estudia como solvente para reacciones orgánicas que no dañen al medio ambiente (*Chem. Eng. News*, 3 de enero, 2000, p. 26).

## 8.4 DATOS CRÍTICOS Y ECUACIONES DE ESTADO

Los datos del punto crítico sirven para determinar valores de parámetros en ecuaciones de estado, como la ecuación de Van der Waals. A lo largo de una línea horizontal de dos fases, como WS en la figura 8.3, la isoterma tiene pendiente cero;  $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$  a lo largo de WS. El punto crítico es un punto límite de una serie de tales líneas de dos fases horizontales. Por tanto,  $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$  se cumple en el punto crítico. La figura 8.3 muestra que a lo largo de la isoterma crítica ( $374^\circ\text{C}$ ) la pendiente  $(\partial P/\partial V_m)_T$  es cero en el punto crítico y es negativa en ambos lados. Por consiguiente, la función  $(\partial P/\partial V_m)_T$  es un máximo en el punto crítico. Cuando una función de  $V_m$  es un máximo en un punto, su derivada respecto de  $V_m$  es cero en ese punto. Por tanto,  $(\partial/\partial V_m)_T(\partial P/\partial V_m)_T \equiv (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0$  en el punto crítico. Así,

$$(\partial P/\partial V_m)_T = 0 \quad \text{y} \quad (\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0 \quad \text{en el punto crítico} \quad (8.12)$$

Estas condiciones permiten determinar parámetros en ecuaciones de estado.

Por ejemplo, al diferenciar la ecuación de Van der Waals (8.2) se obtiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

La aplicación de las condiciones (8.12) da entonces

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \quad \text{y} \quad \frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} = \frac{3a}{V_{m,c}^4} \quad (8.13)$$

Además, la propia ecuación de Van der Waals da en el punto crítico

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \quad (8.14)$$

La división de la primera ecuación en (8.13) entre la segunda produce  $V_{m,c} - b = 2V_{m,c}/3$ , o

$$V_{m,c} = 3b \quad (8.15)$$

El uso de  $V_{m,c} = 3b$  en la primera ecuación en (8.13) resulta en  $RT_c/4b^2 = 2a/27b^3$ , o

$$T_c = 8a/27Rb \quad (8.16)$$

La sustitución de (8.15) y (8.16) en (8.14) produce  $P_c = (8a/27b)/2b - a/9b^2$ , o

$$P_c = a/27b^2 \quad (8.17)$$

Entonces se tienen tres ecuaciones [(8.15) a (8.17)] que relacionan las tres constantes críticas  $P_c$ ,  $V_{m,c}$ ,  $T_c$  con los dos parámetros por determinar,  $a$  y  $b$ . Si la ecuación de Van der Waals se cumpliera exactamente en la región crítica, no importaría cuáles dos de las tres ecuaciones se usaría para resolver respecto de  $a$  y  $b$ . Sin embargo, éste no es el caso, y los valores de  $a$  y

$b$  obtenidos dependen de las dos constantes críticas se usen a partir del grupo de tres. Es usual elegir  $P_c$  y  $T_c$ , las cuales se conocen con más exactitud que  $V_{m,c}$ . Al resolver (8.16) y (8.17) para  $a$  y  $b$ , se obtiene

$$b = RT_c/8P_c, \quad a = 27R^2T_c^2/64P_c \quad \text{gas vdW} \quad (8.18)$$

Algunos valores de  $a$  y  $b$  de Van der Waals calculados a partir de la ecuación (8.18) y de datos de  $P_c$  y  $T_c$  de la tabla 8.1 son:

Gas	Ne	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCl	CH <sub>3</sub> OH	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
$10^{-6}a/(\text{cm}^6 \text{ atm mol}^{-2})$	0.21	1.35	5.46	3.65	9.23	37.5
$b/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	16.7	38.6	30.5	40.6	65.1	238

De acuerdo con (8.15),  $V_{m,c} = 3b$ . Asimismo,  $V_{m,c} \approx 2.7 V_{m,\text{pen}}$  (sección 8.3), donde  $V_{m,\text{pen}}$  es el volumen molar del líquido en su punto de ebullición normal. Por tanto,  $b$  es aproximadamente la misma que  $V_{m,\text{pen}}$  (como se observó en la sección 8.2).  $V_{m,\text{pen}}$  es un poco más que el volumen de las propias moléculas. Advierta de los valores de  $b$  tabulados que cuanto más grande la molécula, tanto mayor el valor  $b$ . Recuerde que la  $a$  de Van der Waals se relaciona con las atracciones intermoleculares. Cuanto mayor la atracción intermolecular, tanto más grande el valor  $a$ .

La combinación de (8.15) con (8.17) muestra que la ecuación de Van der Waals predice el factor de compresibilidad en el punto crítico

$$Z_c \equiv P_c V_{m,c}/RT_c = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (8.19)$$

Éste puede compararse con la predicción de gas ideal  $P_c V_{m,c}/RT_c = 1$ . De los valores de  $Z_c$  conocidos, 80% se encuentran entre 0.25 y 0.30, lo que es significativamente menor que lo predicho por la ecuación de Van der Waals. El  $Z_c$  conocido más pequeño es 0.12 para HF; el más grande es 0.46 para CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>.

Para la ecuación de Redlich-Kwong, un tratamiento similar da (el álgebra es complicada, de modo que se omite la deducción)

$$a = R^2 T_c^{5/2}/9(2^{1/3} - 1)P_c = 0.42748R^2 T_c^{5/2}/P_c \quad (8.20)$$

$$b = (2^{1/3} - 1)RT_c/3P_c = 0.08664RT_c/P_c \quad (8.21)$$

$$P_c V_{m,c}/RT_c = \frac{1}{3} = 0.333 \quad (8.22)$$

Para usar una ecuación de estado de dos parámetros, se necesita conocer la presión y temperatura críticas de la sustancia, de modo que sea posible evaluar los parámetros. Si se desconocen  $P_c$  y  $T_c$ , se pueden estimar hasta dentro de un pequeño porcentaje de error mediante métodos de contribución de grupo (sección 5.10); véase *Poling, Prausnitz y O'Connell*, sección 2-2.

Como hay continuidad entre los estados líquido y gaseoso, debe ser posible desarrollar una ecuación de estado que se aplicaría a líquidos así como a gases. La ecuación de Van der Waals falla al reproducir las isotermas en la región líquida de la figura 8.3. La ecuación de Redlich-Kwong trabaja muy bien en la región líquida para algunos líquidos. Desde luego, esta ecuación no reproduce la porción horizontal de las isotermas en la región de dos fases de la figura 8.3. La pendiente  $(\partial P/\partial V_m)_T$  es discontinua en los puntos S y W en la figura. Una expresión algebraica simple como la ecuación de Redlich-Kwong no tiene tales discontinuidades en  $(\partial P/\partial V_m)_T$ . Lo que ocurre es que una isoterma de Redlich-Kwong oscila en la región de dos fases (figura 8.3). Las ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y *Soave-Redlich-Kwong* (problemas 8.15 y 8.16) son mejoras de la ecuación de Redlich-Kwong y funcionan bien con líquidos y gases.

En años recientes se han propuesto cientos de ecuaciones de estado, en especial por parte de ingenieros químicos; muchas son modificaciones de la ecuación de Redlich-Kwong. Una ecuación superior en la predicción del comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  de gases quizá sea inferior para predecir el comportamiento de equilibrio de vapor-líquido, por lo que es difícil identificar una ecuación de estado como la mejor de todas. En cuanto a revisiones de ecuaciones de estado y reglas de mezcla, véase J. O. Valderrama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1603 (2003); Y. S. Wei y

R. J. Sadus, *AIChE J.*, **46**, 169 (2000), y J. V. Sengers *et al.* (eds.), *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, 2000.

Las ecuaciones de Van der Waals y de Redlich-Kwong son **ecuaciones de estado cúbicas**, lo que significa que cuando se eliminan las fracciones,  $V_m$  está presente sólo en términos proporcionales a  $V_m^3$ ,  $V_m^2$  y  $V_m$ . Una ecuación algebraica cúbica siempre tiene tres raíces. En consecuencia, cuando se resuelve una ecuación de estado (ede) cúbica para  $V_m$  con  $T$  y  $P$  fijas, la ecuación se satisface con tres valores de  $V_m$ . Con temperaturas sobre la temperatura crítica  $T_c$ , dos de las raíces serán números complejos y una será un número real, por lo que hay un  $V_m$  real único que satisface la ede. En la  $T_c$ , la ede tiene tres raíces reales iguales. Por debajo de  $T_c$ , habrá tres raíces reales diferentes. Una isoterma de ede cúbica en la región de dos fases por debajo de  $T_c$  se asemejará a la línea punteada en la figura 8.3, la cual tiene tres valores de  $V_m$  que satisfacen la ede en una presión de condensación fija, a saber, los valores de  $V_m$  en los puntos J, L y N. Los valores de  $V_m$  en J y N corresponden a  $V_m$  del líquido y  $V_m$  del gas, respectivamente, en equilibrio entre sí. El valor de  $V_m$  en L no tiene significado físico.

La porción de la isoterma de la línea punteada de la ede de J al mínimo en K corresponde a un líquido a 200 °C, pero que se encuentra a una presión más baja que la presión de vapor de 15 atm a 200 °C. Dicho punto se encuentra por debajo de la línea de equilibrio líquido-vapor en la figura 7.1 y en consecuencia el líquido está en un estado sobrecalentado metaestable (sección 7.4) en los puntos entre J y K. De igual modo, la porción NM de la isoterma de línea punteada corresponde a vapor sobreenfriado. La porción de la isoterma KLM tiene  $(\partial P/\partial V_m)_T > 0$ . Como se señaló después de la ecuación (1.44),  $(\partial V_m/\partial P)_T = 1/(\partial P/\partial V_m)_T$  debe ser negativo, por lo que la porción KLM no tiene significado físico.

En ciertas temperaturas, parte de la isoterma de JK de Redlich-Kwong o Van der Waals llega a la región por debajo de  $P = 0$ , lo que indica presiones negativas para el líquido sobrecalentado. Esto no es motivo de alarma. De hecho, los líquidos pueden existir en un estado metaestable bajo tensión, lo cual corresponde a una presión negativa. Para el agua, se han observado presiones negativas de cientos de atmósferas. La savia de las plantas se encuentra a una presión negativa (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1996, sec. 1.2.3). De acuerdo con la *teoría de cohesión-tensión* del ascenso de savia en las plantas, el agua en las plantas asciende por las presiones negativas creadas por la evaporación del agua en las hojas; el término *cohesión* se refiere al enlace de hidrógeno intermolecular que mantiene unidas las moléculas de agua en el líquido, lo que permite grandes tensiones. Mediciones directas de presiones negativas en las plantas apoyan la teoría de la cohesión-tensión [M. T. Tyree, *Nature*, **423**, 923 (2003)].

## 8.5 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

En cualquier temperatura dada  $T$ , una ecuación de estado sirve para predecir la presión de vapor  $P$ , los volúmenes molares  $V_m^l$  y  $V_m^v$  de líquido y vapor en equilibrio, y la entalpía de vaporización de una sustancia.

Para la isoterma de 200°C en la figura 8.3, los puntos J y N corresponden a líquido y vapor en equilibrio. La condición de equilibrio de fases es la igualdad de potenciales químicos de la sustancia en las dos fases:  $\mu_J^l = \mu_N^v$  o  $G_{m,J}^l = G_{m,N}^v$ , pues  $\mu = G_m$  para una sustancia pura. Al eliminar los subíndices J y N, se tiene  $G_m^l = G_m^v$ , o, en términos de la función de Helmholtz  $A$ ,

$$\begin{aligned} A_m^l + PV_m^l &= A_m^v + PV_m^v \\ P(V_m^v - V_m^l) &= -(A_m^v - A_m^l) \end{aligned} \quad (8.23)$$

La ecuación de Gibbs  $dA_m = -S_m dT - P dV_m$  con  $T$  constante da  $dA_m = -P dV_m$ , y la integración desde el punto J hasta N a lo largo de la trayectoria JKLMN produce

$$A_m^v - A_m^l = - \int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{\text{ede}} dV_m \quad T \text{ const.}$$

donde ede indica que la integral se evalúa a lo largo de la isoterma JKLMN de la ecuación de estado. La ecuación (8.23) se vuelve

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{\text{ede}} dV_m \quad T \text{ const.} \quad (8.24)$$

El lado izquierdo de (8.24) es el área del rectángulo cuya arista superior es la línea horizontal JLN de longitud  $(V_m^v - V_m^l)$  en la figura 8.3 y cuya arista inferior se ubica en el eje  $P = 0$  (horizontal). El lado derecho de (8.24) es el área bajo la línea punteada JKLMN. Esta área igualará al área rectangular sólo si las áreas de las regiones marcadas con I y II en la figura 8.5 son iguales (*regla de las áreas iguales de Maxwell*).

Para la ecuación de Redlich-Kwong (8.3), la ecuación (8.24) se convierte en

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[ \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \right] dV_m \quad T \text{ const.}$$

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l} \left[ RT \ln \frac{V_m^v - b}{V_m^l - b} - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{(V_m^v + b)V_m^l} \right] \quad (8.25)$$

donde se usó la identidad  $\int [v(v + b)]^{-1} dv = b^{-1} \ln [v/(v + b)]$ . Además de cumplir (8.25), debe satisfacerse la ecuación de Redlich-Kwong (8.3) en el punto J para el líquido y en el punto N para el vapor, lo que da las ecuaciones

$$P = \frac{RT}{V_m^l - b} - \frac{a}{V_m^l(V_m^l + b)T^{1/2}} \quad \text{y} \quad P = \frac{RT}{V_m^v - b} - \frac{a}{V_m^v(V_m^v + b)T^{1/2}} \quad (8.26)$$

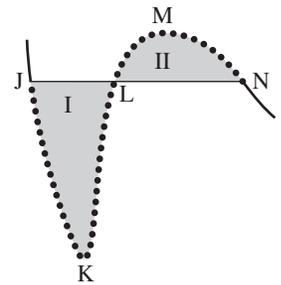
Se han resuelto las tres ecuaciones simultáneas (8.25) y (8.26) para las tres incógnitas: la presión de vapor  $P$  y los volúmenes molares de líquido y vapor  $V_m^l$  y  $V_m^v$ . El ejemplo 8.1 muestra cómo hacerlo con la hoja de cálculo de Excel.

### EJEMPLO 8.1 Predicción de la presión de vapor a partir de una ecuación de estado

Con la ecuación de Redlich-Kwong estime la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturados de  $C_3H_8$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Las ecuaciones (8.20) y (8.21) y las constantes críticas en la tabla 8.1 proporcionan las constantes de Redlich-Kwong del propano como  $a = 1.807 \times 10^8 \text{ cm}^6 \text{ atm K}^{1/2} \text{ mol}^{-2}$  y  $b = 62.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Para obtener las estimaciones iniciales de las incógnitas (necesarias para usar Solver), se grafica la isoterma de Redlich-Kwong del propano a  $25^\circ\text{C}$ . Los valores de  $a$ ,  $b$ ,  $R$  y  $T$  se introducen en la hoja de cálculo (figura 8.6) mediante un conjunto de unidades consistente (en este caso, atm,  $\text{cm}^3$ , mol y K). Los volúmenes se incorporan en la columna A; la fórmula de Redlich-Kwong (8.3) para la presión se introduce en la celda B9 y se copia a las celdas abajo de B9. La presión de Redlich-Kwong en (8.3) se vuelve infinita en  $V_m = b$  y el volumen del líquido debe ser un poco mayor que el valor  $b$  de  $62.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Si se empieza la columna de  $V_m$  con  $65 \text{ cm}^3/\text{mol}$  en A9, se obtiene una presión de  $9\,377 \text{ atm}$  en B9. Las constantes críticas del propano en la tabla 8.1 muestran que  $25^\circ\text{C}$  está por debajo de  $T_c$  y la presión de vapor a  $25^\circ\text{C}$  debe estar por debajo de  $P_c = 42 \text{ atm}$ . Por tanto, se incrementa  $V_m$  en A9 hasta que se encuentre una presión más razonable. En  $95 \text{ cm}^3/\text{mol}$  se obtiene una presión de  $59 \text{ atm}$ , que es un punto de inicio razonable. Cuando se elabora la gráfica, se encuentra que cuando  $V_m$  se incrementa por arriba de  $95 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $P$  cambia en principio con rapidez y luego de manera más lenta. En consecuencia, para obtener una buena gráfica, al inicio se usa un intervalo más pequeño  $\Delta V_m$ . La celda A10 contiene la fórmula  $=A9 + 5$ , la cual se copia de A11 hasta A18. A19 contiene la fórmula  $=A18 + 15$ , la cual se copia en las celdas de abajo. Con  $V_m$  más alta, el intervalo se incrementa aún más.

La tabla y la gráfica de la isoterma muestran una presión máxima local (correspondiente al punto M en la figura 8.5) de  $19 \text{ atm}$  y una presión mínima de  $-55 \text{ atm}$ . La presión de vapor debe estar arriba de cero, y la figura 8.5 muestra que debe ubicarse debajo del máximo en M de  $19 \text{ atm}$ . De manera arbitraria se promedian estos límites y se toma una



**Figura 8.5**

JKLMN es una isoterma de una ecuación de estado cúbica en la región líquido-vapor sobre una gráfica de  $P$  contra  $V_m$  (figura 8.3). Las áreas I y II deben ser iguales.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Propano	a=	1.807E+08	b =	62.7	Rr =	82.06
2	Isoterma de		T =	298.15			
3	Redlich-	P/atm =	9.5	Vv/cm3/mol =	2150	VL/cm3/mol	100
4	Kwong	P1/atm =	10.744183	P2/atm =	12.7194	P3/atm =	9.5216705
5		P1err=	0.1309666	P2err =	0.338884	P3err=	0.0022811
6							
7	Vm /	P/					
8	c m3/mol	atm					
9	95	58.9365					
10	100	12.7194					
11	105	-15.9204					
12	110	-33.6228					
13	115	-44.2961					
14	120	-50.3483					
15	125	-53.3167					
16	130	-54.21					
17	135	-53.7049					
18	140	-52.2633					
19	155	-45.0624					
20	170	-36.5258					

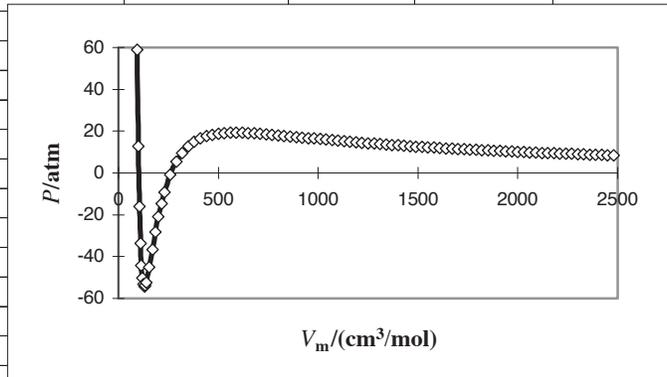


Figura 8.6

Hoja de cálculo para encontrar la presión de vapor a partir de una ecuación de estado.

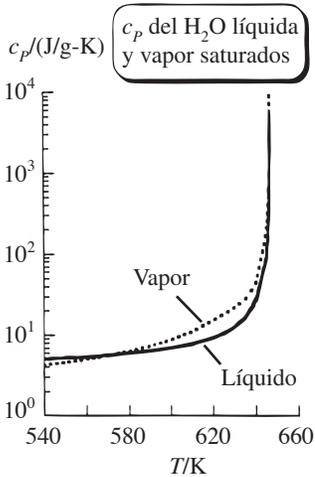


Figura 8.7

Capacidad calorífica específica de agua líquida y vapor de agua saturados contra  $T$ . La escala vertical es logarítmica. Al aproximarse a la temperatura crítica de 647 K, estos calores específicos tienden a infinito.

estimación inicial de la presión de vapor como 9.5 atm. (También se puede hacer el intento de trazar la línea horizontal JN para satisfacer la regla de áreas iguales, pero no es fácil.) Para obtener las estimaciones iniciales de los volúmenes molares de líquido y vapor, se necesitan los volúmenes mínimo y máximo de la isoterma que corresponden a  $P = 9.5$  atm (puntos J y N). La tabla de la hoja de cálculo muestra que, en  $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $P$  está en 12.7 atm, muy cercano a 9.5 atm, por lo que se toma  $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$  como estimación inicial para  $V_m^l$ . La tabla también muestra que, en  $2150 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $P$  está cerca de 9.5 atm, lo cual proporciona la estimación inicial para  $V_m^v$ . [Desde luego, se ignora el valor de  $320 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , donde se ignora  $P = 9.5$  atm (punto L).]

Estas estimaciones iniciales de las incógnitas se introducen en las celdas C3, E3 y G3 (figura 8.6). El lado derecho de la ecuación (8.25) se introduce como una fórmula en C4, y los lados derechos de las ecuaciones en (8.26) se incorporan como fórmulas en E4 y G4. Por ejemplo, G4 contiene la fórmula  $=G1 * D2 / (E3 - E1) - C1 / (E3 * (E3 + E1) * D2^{0.5})$ . Las fórmulas  $=(C4 - C3) / C3$ ,  $=(E4 - C3) / C3$ ,  $=(G4 - C3) / C3$  para funciones error se introducen en C5, E5 y G5. Para que Solver iguale C5 a cero se cambian C3, E3 y G3, con las restricciones de que E5 y G5 sean iguales a cero, que C3 sea positivo y menor que 19 atm, que G3 sea más grande que 95 y menor que 105 (el valor en la tabla donde la presión primero se convierte en negativo) y que E3 sea más grande que 600 (el volumen en el punto máximo M).

Con estas condiciones, Solver converge con rapidez a la solución  $P = 10.85$  atm,  $V_m^l = 100.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_m^v = 1823 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Los valores experimentales son 9.39 atm,  $89.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $2136 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Los resultados de Redlich-Kwong no son muy malos ni muy buenos. Si se usa la ecuación de Van der Waals, los resultados (16.6 atm,  $141.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $1093 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) son muy deficientes (problema 8.14). Si se recurre a la ecuación de Peng-Robinson, los resultados (9.39 atm,  $86.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $2140 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) son muy buenos (problema 8.16). Las ecuaciones de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong (problema 8.15) son muy populares para predecir propiedades de mezclas de equilibrio líquido-vapor.

## Ejercicio

Prepare la hoja de cálculo y verifique los resultados de este ejemplo. Después repita los cálculos a partir de una estimación inicial de 16 atm para la presión de vapor y las estimaciones correspondientes para los volúmenes molares, y vea si Solver encuentra la respuesta. Luego repita con una estimación inicial de 4 atm y los volúmenes correspondientes. Más adelante repita el cálculo para el propano en 0°C. Los valores experimentales son 4.68 atm, 83.4 cm<sup>3</sup>/mol, 4 257 cm<sup>3</sup>/mol. (Respuesta: 5.65 atm, 91.3 cm<sup>3</sup>/mol, 3 492 cm<sup>3</sup>/mol.)

En el problema 8.17 se describe el procedimiento para determinar  $\Delta_{\text{vap}}H$  a partir de una ede. La ecuación de Redlich-Kwong predice 13.4 kJ/mol para propano a 25°C comparado con el valor experimental de 14.8 kJ/mol.

El mínimo de una isoterma de Redlich-Kwong sirve para predecir la tensión máxima a la cual se somete un líquido (problema 8.18).

## 8.6 ESTADO CRÍTICO

Se dice que un fluido en su punto crítico está en **estado crítico**. Como se señaló al principio de la sección 8.4,  $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$  en el punto crítico, y  $(\partial P/\partial V_m)_T$  es negativo en cualquier lado del punto crítico. En consecuencia,  $(\partial V_m/\partial P)_T = -\infty$  en el punto crítico [ecuación (1.32)]. La compresibilidad isotérmica es  $\kappa \equiv -(\partial V_m/\partial P)_T/V_m$ , por lo que  $\kappa = \infty$  en el punto crítico. Se tiene  $(\partial P/\partial T)_{V_m} = \alpha/\kappa$  [ecuación (1.45)]. Los experimentos muestran que  $(\partial P/\partial T)_{V_m}$  es finita y positiva en el punto crítico. Por tanto,  $\alpha = \infty$  en el punto crítico. Se tiene  $C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m\alpha^2/\kappa = C_{V,m} + TV_m\alpha(\partial P/\partial T)_{V_m}$  [ecuación (4.53)]. Como  $\alpha = \infty$  en el punto crítico, se sigue que  $C_{P,m} = \infty$  en el punto crítico. La figura 8.7 grafica  $c_p$  para agua líquida saturada y para vapor de agua saturado contra  $T$ . (Recuerde la figura 7.2, la cual grafica  $\rho$  de cada una de las fases saturadas.) Cuando se tiende al punto crítico (374°C, 218 atm),  $C_{P,m}$  de cada fase tiende a infinito. En puntos cercanos al punto crítico,  $C_{P,m}$  es muy grande. Esto explica el gran máximo en  $c_p$  de H<sub>2</sub>O(g) en la isoterma de 400°C y la isobara de 300 bar en la figura 2.5.

En la figura 8.8 se grafica el volumen específico  $v$  contra  $P$  para H<sub>2</sub>O de isotermas en la región de  $T_c$ . (Estas curvas son similares a las de la figura 8.3, salvo en que los ejes están intercambiados y las isotermas en la figura 8.8 se dibujan con exactitud.) En una isoterma por debajo de  $T_c = 374^\circ\text{C}$ , se observa condensación y un cambio súbito en  $v$  a una presión fija. En la isoterma de 380°C arriba de  $T_c$ , aunque no hay un cambio repentino en  $v$ , sí se advierte un cambio muy rápido en  $v$  sobre un pequeño intervalo de  $P$ . Para la isoterma de 380°C, esto es la parte de la curva de a a b.

La línea continua en la figura 8.9 muestra la curva de equilibrio líquido-vapor para H<sub>2</sub>O, la cual termina en el punto crítico, punto C. La línea punteada no vertical en la figura 8.9 es una isocora (curva de  $V_m$  constante y densidad constante) correspondiente al volumen molar crítico  $V_{m,c}$ . La línea punteada vertical en la figura 8.9 corresponde a la isoterma de 380°C en la figura 8.8. Los puntos a y b corresponden a los puntos a y b en la figura 8.8. Así, cuando se tiende a la isocora correspondiente a  $V_{m,c}$  y se cruza cerca del punto crítico, el fluido muestra un cambio muy rápido desde valores de densidad y compresibilidad característicos del gas a valores característicos del líquido. Además, también se observan cambios rápidos similares de gas a líquido en la entropía y energía interna, como se muestra mediante las isotermas de 380°C y las isobaras de 400 bar en las figuras 4.4 y 4.5. Cuando la temperatura se incrementa muy por arriba de  $T_c$ , estas regiones de cambio rápido de propiedades características de gas a propiedades características de líquido desaparecen en forma gradual.

## 8.7 LA LEY DE ESTADOS CORRESPONDIENTES

Las variables adimensionales, **presión reducida**  $P_r$ , **temperatura reducida**  $T_r$ , y **volumen reducido**  $V_r$  (adimensionales) de un gas en el estado  $(P, V_m, T)$  se definen como

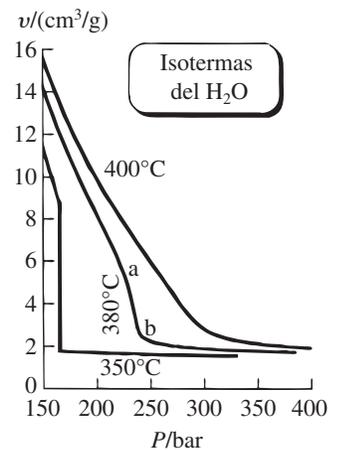


Figura 8.8

Isotermas del H<sub>2</sub>O en la región crítica graficadas con exactitud.

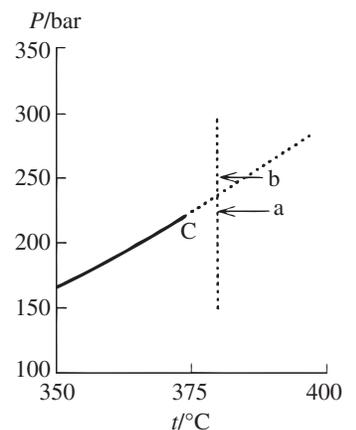


Figura 8.9

La curva continua es la línea de equilibrio de líquido-vapor de  $P$  contra  $T$  del H<sub>2</sub>O, la cual termina en el punto crítico C a 374 °C. La curva discontinua de 374 a 400 °C es una isocora con volumen molar igual al volumen molar crítico.

$$P_r \equiv P/P_c, \quad V_r \equiv V_m/V_{m,c}, \quad T_r \equiv T/T_c \quad (8.27)$$

donde  $P_c$ ,  $V_{m,c}$ ,  $T_c$  son las constantes críticas del gas. Van der Waals señaló que si se usan variables reducidas para expresar los estados de gases, entonces, hasta una buena aproximación, todos los gases muestran el mismo comportamiento  $P$ - $V_m$ - $T$ . En otras palabras, si dos gases diferentes están cada uno a las mismas  $P_r$  y  $T_r$ , casi tienen los mismos valores  $V_r$ . Esta observación se denomina la **ley de estados correspondientes**. En forma matemática,

$$V_r = f(P_r, T_r) \quad (8.28)$$

donde aproximadamente la misma función  $f$  se aplica a cualquier gas.

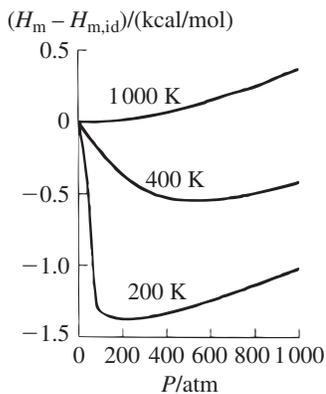
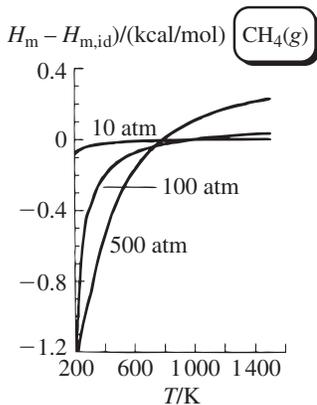
Una ecuación de estado de dos parámetros semejante a la de Van der Waals o a la de Redlich-Kwong se expresa como una ecuación de la forma (8.28) con las constantes  $a$  y  $b$  eliminadas. Por ejemplo, en la ecuación de Van der Waals (8.2), el uso de (8.18) para eliminar  $a$  y  $b$ , y (8.19) para eliminar  $R$ , produce (problema 8.19)

$$(P_r + 3/V_r^2)(V_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} T_r \quad (8.29)$$

Si se multiplica la ley de estados correspondientes (8.28) por  $P_r/T_r$ , se obtiene  $P_r V_r/T_r = P_r f(P_r, T_r)/T_r$ . El lado derecho de esta ecuación es alguna función de  $P_r$  y  $T_r$ , la cual se denominará  $g(P_r, T_r)$ . Así,

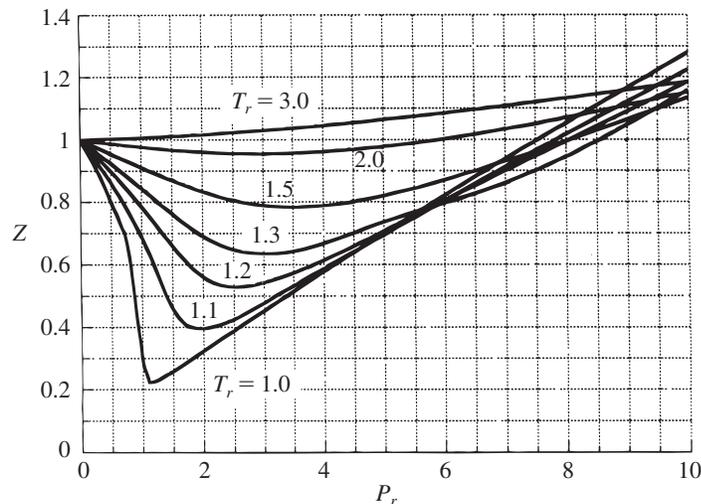
$$P_r V_r/T_r = g(P_r, T_r) \quad (8.30)$$

donde la función  $g$  es más o menos la misma para todos los gases.



**Figura 8.11**

Diferencia entre la entalpía molar de gas real y de gas ideal de  $\text{CH}_4$  graficada contra  $T$  y contra  $P$ .



**Figura 8.10**

Factor de compresibilidad promedio como función de variables reducidas.

Como todo gas cumple  $PV_m = RT$  en el límite de densidad cero, entonces para cualquier gas  $\lim_{V \rightarrow \infty} (PV_m/RT) = 1$ . Si esta ecuación se multiplica por  $RT_c/P_c V_{m,c}$  y se usan (8.27) y (8.30), se obtiene  $\lim (P_r V_r/T_r) = RT_c/P_c V_{m,c}$  y  $\lim g = 1/Z_c$ . Como  $g$  es la misma función para todo gas, su valor límite cuando  $V$  tiende a infinito debe ser la misma constante para todo gas. Se denomina  $K$  a esta constante y se tiene la predicción de que  $Z_c = 1/K$  para cualquier gas. La ley de estados correspondientes predice que el factor de compresibilidad crítica es el mismo para todo gas. En realidad,  $Z_c$  varía de 0.12 a 0.46 (sección 8.4), por lo que esta predicción es falsa.

La multiplicación de (8.30) por  $P_c V_{m,c}/RT_c$  produce  $PV_m/RT = Z_c g(P_r, T_r) \equiv G(P_r, T_r)$ , o

$$Z = G(P_r, T_r) \quad (8.31)$$

Como la ley de estados correspondientes predice que  $Z_c$  será la misma constante para todos los gases y que  $g$  será la misma función para cualquier gas, la función  $G$ , definida como  $Z_c g$ , es la misma para todos los gases. Así, la ley de estados correspondientes predice que el factor de compresibilidad  $Z$  es una función universal de  $P_r$  y  $T_r$ . Para aplicar (8.31) se suele usar un

enfoque gráfico. Se toman datos de una muestra representativa de gases y se calculan valores promedio de  $Z$  con distintos valores de  $P_r$  y  $T_r$ . Estos valores promedio después se grafican; los resultados se muestran en la figura 8.10. Con estas gráficas (véase Poling, Prausnitz y O'Connell, cap. 3) se predicen datos de  $P$ - $V$ - $T$  para gases con un pequeño porcentaje de error, salvo en compuestos con grandes momentos de dipolo.

## 8.8 DIFERENCIAS ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL GAS REAL Y DEL GAS IDEAL

Las secciones 8.1 a 8.4 consideran la diferencia entre el comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  del gas real y del gas ideal. Además del comportamiento  $P$ - $V$ - $T$ , muchas veces interesa la diferencia entre las propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal, como  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $S$  y  $G$  con  $T$  y  $P$  dadas. Por ejemplo, como el estado estándar de un gas con una  $T$  dada es el gas ideal hipotético a  $T$  y 1 bar (sección 5.1), se necesitan estas diferencias para encontrar las propiedades termodinámicas de estado estándar de gases a partir de datos experimentales de gases reales. Recuerde el cálculo de  $S_m^\circ$  para  $\text{SO}_2$  en la sección 5.7. Otro uso de tales diferencias es el siguiente. Existen métodos confiables para estimar propiedades termodinámicas en el estado de gas ideal (sección 5.10). Luego de usar este tipo de método de estimación, se desearía corregir los resultados para que correspondan con el estado de gas real. Esto es en especial importante en presiones elevadas. Los procesos industriales a menudo implican gases en presiones de cientos de atmósferas, por lo que los ingenieros químicos están en verdad interesados en diferencias entre las propiedades del gas real y del gas ideal. Hay un análisis completo de tales diferencias (que se denominan *funciones residuales* o *funciones de desviación*) en Poling, Prausnitz y O'Connell, cap. 6.

Sea  $H_m^{\text{id}}(T, P) - H_m(T, P)$  la diferencia entre las entalpías molares de gas ideal y gas real a  $T$  y  $P$ . Las propiedades termodinámicas sin superíndice se refieren al gas real. Las ecuaciones (5.16) y (5.30) dan  $H_m^{\text{id}}(T, P) - H_m(T, P) = \int_0^P [T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m] dP'$  y  $S_m^{\text{id}}(T, P) - S_m(T, P) = \int_0^P [(\partial V_m/\partial T)_P - R/P'] dP'$ , donde las integrales son a  $T$  constante y se agregó la prima a la variable de integración para evitar el símbolo  $P$  con dos significados. Las figuras 8.11 y 8.12 grafican las funciones de desviación de entalpía y entropía de  $\text{CH}_4(\text{g})$  contra  $T$  y  $P$ .

Si se tiene una ecuación de estado confiable para el gas, se usa para determinar  $(\partial V_m/\partial T)_P$  y  $V_m$ , y de ese modo evaluar  $H_m^{\text{id}} - H_m$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m$ . La ecuación virial de estado en la forma (8.5) es en especial conveniente para este propósito, pues da  $V_m$  y  $(\partial V_m/\partial T)_P$  como funciones de  $P$ , lo que permite evaluar con facilidad las integrales. Respecto de los resultados, véase el problema 8.23.

Por desgracia, las ecuaciones de Redlich-Kwong y Van der Waals son cúbicas en  $V_m$  y no pueden usarse con facilidad en estas fórmulas. Esta dificultad se salva al expandir estas ecuaciones de estado en una forma virial que implique potencias de  $1/V_m$  [por ejemplo, la ecuación (8.9) para la ecuación de Van der Waals] y luego usar (8.6) para poner la ecuación en la forma virial (8.5) implicando potencias de  $P$ . Este enfoque es útil con bajas presiones. Consulte los problemas 8.24 y 8.25. Un enfoque más general es utilizar  $T$  y  $V$  como variables, en vez de  $T$  y  $P$ . Esto permite encontrar expresiones válidas en todas las presiones a partir de la ecuación de estado. Para los detalles, véase el problema 8.26.

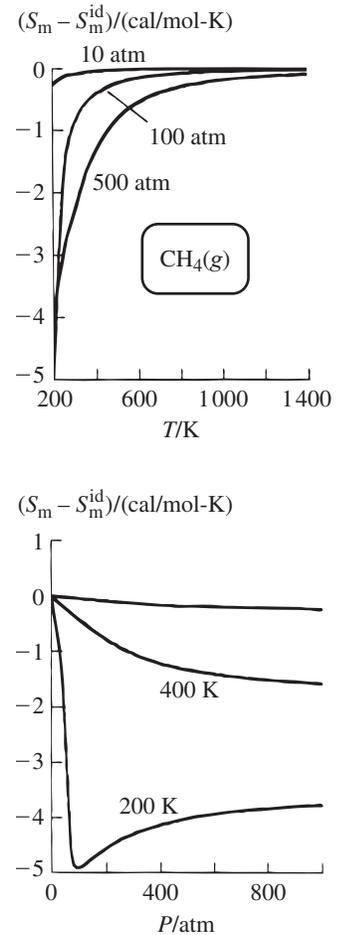
## 8.9 SERIES DE TAYLOR

En la sección 8.2 se utilizó el desarrollo de la serie de Taylor (8.8) de  $1/(1-x)$ . Ahora veremos las series de Taylor.

Sea  $f(x)$  una función de la variable real  $x$ , y considere que  $f$  y todas sus derivadas existen en el punto  $x = a$  y en alguna cercanía de  $a$ . Entonces quizá sea posible expresar  $f(x)$  como la siguiente **serie de Taylor** en potencias de  $(x - a)$ :

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)(x-a)}{1!} + \frac{f''(a)(x-a)^2}{2!} + \frac{f'''(a)(x-a)^3}{3!} + \dots$$

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n \quad (8.32)^*$$



**Figura 8.12**

Diferencia entre la entropía molar de gas real y de gas ideal para  $\text{CH}_4$  graficada contra  $T$  y contra  $P$ .

En (8.32),  $f^{(n)}(a)$  es la derivada  $n$ -ésima  $d^n f(x)/dx^n$  evaluada en  $x = a$ . La derivada de orden cero de  $f$  se define como la propia  $f$ . La función factorial se define mediante

$$n! \equiv n(n - 1)(n - 2) \cdots 2 \cdot 1 \quad \text{y} \quad 0! \equiv 1 \tag{8.33}^*$$

donde  $n$  es un entero positivo. La deducción de (8.32) se da en la mayoría de los textos de cálculo.

Para usar (8.32) se debe saber para qué intervalo de valores de  $x$  la serie infinita representa a  $f(x)$ . La serie finita en (8.32) converge a  $f(x)$  con todos los valores de  $x$  dentro de algún intervalo centrado en  $x = a$ :

$$a - c < x < a + c \tag{8.34}$$

donde  $c$  es algún número positivo. El valor de  $c$  a menudo se encuentra al tomar la distancia entre el punto  $a$  y la singularidad real de  $f(x)$  más cercana a  $a$ . Una *singularidad* de  $f$  es un punto donde  $f$  o alguna de sus derivadas no existe. Por ejemplo, la función  $1/(1 - x)$  expandida en torno a  $a = 0$  da la serie de Taylor (8.8). La singularidad real más cercana a  $x = 0$  está en  $x = 1$ , pues  $1/(1 - x)$  se vuelve infinita en  $x = 1$ . Para esta función,  $c = 1$ , y la serie de Taylor (8.8) converge a  $1/(1 - x)$  para toda  $x$  en el intervalo  $-1 < x < 1$ . En algunos casos,  $c$  es menor que la distancia a la singularidad real más cercana. El método general para encontrar  $c$  se da en el problema 8.33.

### EJEMPLO 8.2 Series de Taylor

Calcule la serie de Taylor para  $\text{sen } x$  con  $a = 0$ .

Para encontrar  $f^{(n)}(a)$  en (8.32), se diferencia  $f(x)$   $n$  veces y a continuación se deja  $x = a$ . Para  $f(x) = \text{sen } x$  y  $a = 0$ , se obtiene

$$\begin{aligned} f(x) &= \text{sen } x & f(a) &= \text{sen } 0 = 0 \\ f'(x) &= \text{cos } x & f'(a) &= \text{cos } 0 = 1 \\ f''(x) &= -\text{sen } x & f''(a) &= -\text{sen } 0 = 0 \\ f'''(x) &= -\text{cos } x & f'''(a) &= -\text{cos } 0 = -1 \\ f^{(iv)}(x) &= \text{sen } x & f^{(iv)}(a) &= \text{sen } 0 = 0 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Los valores de  $f^{(n)}(a)$  son un conjunto de números 0, 1, 0, -1 que se repiten una y otra vez. La serie de Taylor (8.32) es

$$\begin{aligned} \text{sen } x &= 0 + \frac{1(x - 0)}{1!} + \frac{0(x - 0)^2}{2!} + \frac{(-1)(x - 0)^3}{3!} + \frac{0(x - 0)^4}{4!} + \dots \\ \text{sen } x &= x - x^3/3! + x^5/5! - x^7/7! + \dots \quad \text{para toda } x \end{aligned} \tag{8.35}$$

La función  $\text{sen } x$  no tiene singularidades en valores reales de  $x$ . Una investigación matemática completa muestra que (8.35) es válida para todos los valores de  $x$ .

#### Ejercicio

Con (8.32) encuentre los primeros cuatro términos distintos de la serie de Taylor para  $\text{cos } x$  con  $a = 0$ . (Respuesta:  $1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \dots$ )

Otro ejemplo es  $\ln x$ . Como  $\ln 0$  no existe, no puede tomarse  $a = 0$  en (8.32). Una elección conveniente es  $a = 1$ . Se encuentra que (problema 8.29)

$$\ln x = (x - 1) - (x - 1)^2/2 + (x - 1)^3/3 - \dots \quad \text{para } 0 < x < 2 \tag{8.36}$$

La singularidad más cercana a  $a = 1$  está en  $x = 0$  (donde  $f$  no existe), y la serie (8.36) converge a  $\ln x$  en  $0 < x < 2$ . Otras dos series importantes de Taylor son

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad \text{para toda } x \quad (8.37)$$

$$\cos x = 1 - x^2/2! + x^4/4! - x^6/6! + \dots \quad \text{para toda } x \quad (8.38)$$

Las series de Taylor son útiles en fisicoquímica cuando  $x$  en (8.32) es cercana a  $a$ , por lo que es necesario incluir sólo unos cuantos de los primeros términos en la serie. Por ejemplo, en presiones bajas,  $V_m$  de un gas es grande y  $b/V_m (= x)$  en (8.9) es cercano a cero. En general, las series de Taylor son útiles en condiciones límite tales como  $P$  baja en un gas o una concentración baja en una solución.

## 8.10 RESUMEN

El factor de compresibilidad de un gas se define por medio de  $Z \equiv PV_m/RT$  y mide la desviación del comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  de gas ideal. En la ecuación de estado de Van der Waals para gases,  $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ , el término  $a/V_m^2$  representa atracciones intermoleculares y  $b$ , el volumen excluido por las repulsiones intermoleculares. La ecuación de Redlich-Kwong es una ecuación de estado de dos parámetros exacta para gases. Los parámetros en estas ecuaciones de estado se evalúan a partir de datos del punto crítico. La ecuación virial, deducida a partir de la mecánica estadística, expresa  $Z$  como una serie de potencias en  $1/V_m$ , donde los coeficientes del desarrollo se relacionan con las fuerzas intermoleculares.

Algunos tipos importantes de cálculos abordados en este capítulo son:

- Uso de ecuaciones de estado no ideales, como la de Van der Waals, la de Redlich-Kwong y la virial para calcular  $P$  o  $V$  de un gas puro o de una mezcla de gases.
- Cálculo de constantes en la ecuación de Van der Waals a partir de datos del punto crítico.
- Cálculo de diferencias entre propiedades termodinámicas de gas real y de gas ideal con una ecuación de estado.
- Cálculo de presiones de vapor y volúmenes molares de líquido y vapor saturados con una ecuación de estado.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Poling, Prausnitz y O'Connell, caps. 3 y 4; Van Ness y Abbott, cap. 4; McGlashan, cap. 12.

Factores de compresibilidad: Landolt-Börnstein, 6a. ed., vol. II, pt. 1, pp. 72-270.

Constantes críticas: A. P. Kudchadker *et al.*, *Chem. Rev.*, **68**, 659 (1968) (compuestos orgánicos); J. F. Mathews, *Chem. Rev.*, **72**, 71 (1972) (compuestos inorgánicos); Poling, Prausnitz y O'Connell, apéndice A; Landolt-Börnstein, 6a. ed., vol. II, pt. 1, pp. 331-356; K. H. Simmrock, R. Janowsky y A. Ohnsorge, *Critical Data of Pure Substances*, DECHEMA, 1986; Lide y Kehiaian, tabla 2.1.1; NIST Chemistry Webbook en [webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/).

Coefficientes viriales: J. H. Dymond y E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Oxford University Press, 1980.

## PROBLEMAS

### Sección 8.2

**8.1** Proporcione las unidades del SI de  $a$  y  $b$  en la ecuación de van der Waals,  $b$  y  $a$  en la ecuación de Redlich-Kwong, y  $cB(T)$  en la ecuación virial.

**8.2** Verifique que las ecuaciones de Van der Waals, virial y de Redlich-Kwong se reducen a  $PV = nRT$  en el límite de densidad cero.

**8.3** Para  $C_2H_6$  a  $25^\circ C$ ,  $B = -186 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $C = 1.06 \times 10^4 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$ .  $a$ ) Con la ecuación virial (8.4) calcule la presión de 28.8 g de  $C_2H_6(g)$  en un recipiente de  $999 \text{ cm}^3$  a  $25^\circ C$ . Compare con el resultado de gas ideal.  $b$ ) Con la ecuación virial (8.5) calcule el volumen de 28.8 g de  $C_2H_6$  a 16.0 atm y  $25^\circ C$ . Compare con el resultado de gas ideal.

**8.4** Verifique con el siguiente método la ecuación (8.6) de los coeficientes viriales. Resuelva la ecuación (8.4) para  $P$ , sustituya el re-

sultado en el lado derecho de (8.5) y compare el coeficiente de cada potencia de  $1/V_m$  con el de (8.4).

**8.5** Con la ecuación (8.7) y los datos de la sección 8.2 determine  $V_m$  de  $Ar(g)$  a 200 K y 1 atm.

**8.6** A  $25^\circ C$ ,  $B = -42 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para  $CH_4$  y  $B = -732 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para  $n-C_4H_{10}$ . Para una mezcla de 0.0300 mol de  $CH_4$  y 0.0700 moles de  $n-C_4H_{10}$  a  $25^\circ C$  en un recipiente de 1 000 L, calcule la presión con la ecuación virial y  $a$ ) la aproximación  $B_{12} \approx \frac{1}{3}(B_1 + B_2)$ , y  $b$ ) el hecho de que, para esta mezcla,  $B_{12} = -180 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Compare los resultados con el resultado de la ecuación de gas ideal.

### Sección 8.4

**8.7** Para etano,  $P_c = 48.2 \text{ atm}$  y  $T_c = 305.4 \text{ K}$ . Calcule la presión ejercida por 74.8 g de  $C_2H_6$  en un recipiente de  $200 \text{ cm}^3$  a  $37.5^\circ C$  con

a) la ley de gas ideal, b) la ecuación de Van der Waals, c) la ecuación de Redlich-Kwong y d) la ecuación virial, dado que para etano  $B = -179 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $C = 10\,400 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$  a  $30^\circ\text{C}$ , y  $B = -157 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $C = 9\,650 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

**8.8** Para una mezcla de  $0.0786 \text{ mol}$  de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $0.1214 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de  $700.0 \text{ cm}^3$  a  $40^\circ\text{C}$ , calcule la presión con a) la ecuación de gas ideal; b) la ecuación de Van der Waals, datos en la tabla 8.1 y los datos críticos  $T_c = 282.4 \text{ K}$ ,  $P_c = 49.7 \text{ atm}$  para  $\text{C}_2\text{H}_4$ , y c) el factor de compresibilidad experimental  $Z = 0.9689$ .

**8.9** Muestre que si se omiten todos los términos después de  $C/V_m^2$  de la ecuación virial (8.4), esta ecuación predice  $Z_c = \frac{1}{3}$ .

**8.10** a) Calcule  $a$  y  $b$  de la ecuación de Van der Waals correspondiente a Ar a partir de los datos de la tabla 8.1. b) Con la ecuación (8.9) calcule el segundo coeficiente virial  $B$  de Van der Waals para Ar a  $100, 200, 300, 500$  y  $1\,000 \text{ K}$ , y compare con los valores experimentales de la sección 8.2.

**8.11** El problema 4.22 da  $U_{m,\text{intermol}} = -a/V_m$  para un fluido que cumple la ecuación de Van der Waals. Al tomar  $U_{m,\text{intermol}} \approx 0$  para la fase gaseosa, se puede usar  $a/V_{m,\text{pen,líqu}} para estimar  $\Delta U_m$  de vaporización en el punto de ebullición normal (pen). La temperatura y la densidad del líquido en el punto de ebullición normal son  $77.4 \text{ K}$  y  $0.805 \text{ g/cm}^3$  para  $\text{N}_2$ , y  $188.1 \text{ K}$  y  $1.193 \text{ g/cm}^3$  para HCl. Con las constantes de Van der Waals listadas en la sección 8.4 estime  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,\text{pen}}$  de  $\text{N}_2$ , HCl y  $\text{H}_2\text{O}$ . Compare con los valores experimentales de  $1.33 \text{ kcal/mol}$  para  $\text{N}_2$ ,  $3.86 \text{ kcal/mol}$  para HCl y  $9.7 \text{ kcal/mol}$  para  $\text{H}_2\text{O}$ .$

## Sección 8.5

**8.12** Con la hoja de cálculo de la figura 8.6 determine las estimaciones de Redlich-Kwong de la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturados de propano a  $-20^\circ\text{C}$ .

**8.13** Con una hoja de cálculo y los datos de la tabla 8.1 determine las estimaciones de Redlich-Kwong de la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturados de  $\text{CO}_2$  a  $0^\circ\text{C}$ . Los valores experimentales son  $34.4 \text{ atm}$ ,  $47.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $452 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

**8.14** Con la ecuación de Van der Waals estime la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturados de propano a  $25^\circ\text{C}$ .

**8.15** La ecuación de Soave-Redlich-Kwong es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$$

donde  $b = 0.08664RT_c/P_c$  (como en la ecuación de Redlich-Kwong) y  $a(T)$  es la siguiente función de la temperatura:

$$a(T) = 0.42748(R^2T_c^2/P_c)\{1 + m[1 - (T/T_c)^{0.5}]\}^2$$

$$m \equiv 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

La cantidad  $\omega$  es el **factor acéntrico** del gas, definido como

$$\omega \equiv -1 - \log_{10}(P_{\text{vp}}/P_c)|_{T/T_c=0.7}$$

donde  $P_{\text{vp}}$  es la presión de vapor de líquido a  $T = 0.7T_c$ . El factor acéntrico es cercano a cero para gases con moléculas aproximadamente esféricas de baja polaridad. En el apéndice A de Poling, Prausnitz y O'Connell se da una tabulación de valores  $\omega$ . La ecuación de Soave-Redlich-Kwong tiene dos parámetros  $a$  y  $b$ , pero la evaluación de estos parámetros requiere conocer tres propiedades del gas:  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ . Para propano,  $\omega = 0.153$ . a) Muestre que  $a(T) = 1.082 \times 10^7 \text{ atm cm}^6 \text{ mol}^{-2}$  para propano a  $25^\circ\text{C}$ . b) Con la ecuación de Soave-

Redlich-Kwong determine la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturados de propano a  $25^\circ\text{C}$ . Puede usarse la hoja de cálculo de Redlich-Kwong de la figura 8.6 si se eliminan en todas las fórmulas los factores  $T^{1/2}$  en los denominadores.

**8.16** La ecuación de Peng-Robinson es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

donde

$$b = 0.07780RT_c/P_c$$

$$a(T) = 0.45724(R^2T_c^2/P_c)\{1 + k[1 - (T/T_c)^{1/2}]\}^2$$

$$k \equiv 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

donde  $\omega$  se definió en el problema 8.15. a) Con los datos del problema 8.15 muestre que, para propano a  $25^\circ\text{C}$ ,  $a(T) = 1.13_3 \times 10^7 \text{ atm cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ . b) Con la ecuación de Peng-Robinson prediga la presión de vapor y los volúmenes molares de líquido y vapor saturado de propano a  $25^\circ\text{C}$ . Necesitará la integral

$$\int \frac{1}{x^2 + sx + c} dx = \frac{1}{(s^2 - 4c)^{1/2}} \ln \frac{2x + s - (s^2 - 4c)^{1/2}}{2x + s + (s^2 - 4c)^{1/2}}$$

**8.17** Para calcular  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  a partir de una ecuación de estado cúbica, se integra  $(\partial U_m/\partial V_m)_T = T(\partial P/\partial T)_{V_m} - P$  [ecuación (4.47)] a lo largo de JKLMN en la figura 8.5 para obtener

$$\Delta_{\text{vap}}U_m \equiv U_m^v - U_m^l$$

$$= \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[ T \left( \frac{\partial P_{\text{ede}}}{\partial T} \right)_{V_m} - P_{\text{ede}} \right] dV_m \quad \text{const. } T$$

donde  $P_{\text{ede}}$  y  $(\partial P_{\text{ede}}/\partial T)_{V_m}$  se encuentran a partir de la ecuación de estado. Entonces se usa

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = \Delta_{\text{vap}}U_m + P(V_m^v - V_m^l)$$

donde la presión de vapor  $P$  y los volúmenes molares saturados se encuentran a partir de la ecuación de estado, como en la sección 8.5.

a) Demuestre que la ecuación de Redlich-Kwong da

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = \frac{3a}{2bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^v(V_m^l + b)}{V_m^l(V_m^v + b)} + P(V_m^v - V_m^l)$$

b) Calcule  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  para propano a  $25^\circ\text{C}$  con la ecuación de Redlich-Kwong y los resultados del ejemplo 8.1.

**8.18** Para éter dietílico,  $P_c = 35.9 \text{ atm}$  y  $T_c = 466.7 \text{ K}$ . La presión negativa más baja observada que experimenta el éter dietílico líquido a  $403 \text{ K}$  es  $-14 \text{ atm}$ . Con una hoja de cálculo grafique la isoterma de Redlich-Kwong de  $403 \text{ K}$ ; determine la presión mínima (punto K en la figura 8.5) para el líquido sobrecalentado y compare con  $-14 \text{ atm}$ .

## Sección 8.7

**8.19** Verifique la ecuación de Van der Waals reducida (8.29) sustituyendo (8.18) para  $a$  y  $b$ , y (8.19) para  $R$  en (8.2).

**8.20** La ecuación de estado de Berthelot para gases es

$$P + a/TV_m^2(V_m - b) = RT$$

a) Demuestre que los parámetros de Berthelot son  $a = 27R^2T_c^3/64P_c$  y  $b = RT_c/8P_c$ . b) ¿Qué valor de  $Z_c$  se predice? c) Escriba la ecuación de Berthelot en forma reducida.

**8.21** Para  $C_2H_6$ ,  $V_{m,c} = 148 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Con la ecuación de Van der Waals reducida (8.29) responda el problema 8.7. Advierta que el resultado es muy diferente al del problema 8.7b.

**8.22** Para gases que cumplen la ley de los estados correspondientes, el segundo coeficiente virial  $B$  se da con exactitud mediante la ecuación (McGlashan, p. 203)

$$BP_c/RT_c = 0.597 - 0.462e^{0.7002T_c/T}$$

Con esta ecuación y los datos de la tabla 8.1 calcule  $B$  de Ar a 100, 200, 300, 500 y 1 000 K, y compare con los valores experimentales de la sección 8.2.

## Sección 8.8

**8.23** Muestre, con la ecuación virial en la forma (8.5), que a  $T$  y  $P$

$$H_m^{\text{id}} - H_m = RT^2 \left[ \frac{dB^\dagger}{dT} P + \frac{1}{2} \frac{dC^\dagger}{dT} P^2 + \dots \right]$$

$$S_m^{\text{id}} - S_m = R \left[ \left( B^\dagger + T \frac{dB^\dagger}{dT} \right) P + \frac{1}{2} \left( C^\dagger + T \frac{dC^\dagger}{dT} \right) P^2 + \dots \right]$$

$$G_m^{\text{id}} - G_m = -RT B^\dagger P + \frac{1}{2} C^\dagger P^2 + \dots$$

**8.24** a) Con los resultados del problema 8.23 y las ecuaciones (8.9) y (8.6) demuestre que, en un gas de Van der Waals a  $T$  y  $P$ ,  $H_m^{\text{id}} - H_m = (2a/RT - b)P + \dots$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m = (a/RT^2)P + \dots$  b) Para  $C_2H_6$ ,  $T_c = 305.4 \text{ K}$  y  $P_c = 48.2 \text{ atm}$ . Calcule los valores de  $H_m^{\text{id}} - H_m$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m$  predichos por la ecuación de Van der Waals para  $C_2H_6$  a 298 K y 1 bar. (A 1 bar, las potencias de  $P$  mayores que la primera pueden ignorarse con un error insignificante.) Compare con los valores experimentales de 15 cal/mol y 0.035 cal/(mol K).

**8.25** Aunque el comportamiento global de la ecuación de Berthelot (problema 8.20) es muy deficiente, brinda estimaciones muy exactas de  $H_m^{\text{id}} - H_m$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m$  para muchos gases en bajas presiones. Desarrolle la ecuación de Berthelot en la forma virial y, con el enfoque del problema 8.24a, muestre que la ecuación de Berthelot da en  $T$  y  $P$ :  $H_m^{\text{id}} - H_m = (3a/RT^2 - b)P + \dots$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m = (2a/RT^3)P + \dots$  b) Ignore términos después de  $P$  y, con los resultados del problema 8.20a, muestre que la ecuación de Berthelot predice  $H_m^{\text{id}} - H_m \approx 81RT_c^3 P / 64T^2 P_c - RT_c P / 8P_c$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m \approx 27RT_c^3 P / 32T^3 P_c$ . c) Con la ecuación de Berthelot calcule  $H_m^{\text{id}} - H_m$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m$  para  $C_2H_6$  a 298 K y 1 bar, y compare con los valores experimentales. Consulte los datos del problema 8.24b. d) Con la ecuación de Berthelot calcule  $S_m^{\text{id}} - S_m$  para  $SO_2$  ( $T_c = 430.8 \text{ K}$ ,  $P_c = 77.8 \text{ atm}$ ) a 298 K y 1 atm.

**8.26** a) Sea  $V_m$  el volumen molar de un gas real a  $T$  y  $P$ , y sea  $V_m^{\text{id}}$  el volumen molar de gas ideal a  $T$  y  $P$ . En el proceso (5.13) observe que  $V_m \rightarrow \infty$  cuando  $P \rightarrow 0$ . Con la modificación del proceso (5.13) en el cual el paso c) se sustituye por dos pasos, una contracción desde volumen molar infinito hasta volumen molar  $V_m$  seguida de un cambio de volumen de  $V_m$  a  $V_m^{\text{id}}$ , muestre que

$$A_m^{\text{id}}(T, P) - A_m(T, P) = \int_{\infty}^{V_m} \left( P' - \frac{RT}{V_m'} \right) dV_m' - RT \ln \frac{V_m^{\text{id}}}{V_m}$$

donde la integral es con  $T$  constante y  $V_m^{\text{id}} \equiv RT/P$ . El uso de esta fórmula es conveniente en ecuaciones como la de Redlich-Kwong y la de Van der Waals, las cuales dan  $P$  como función de  $V_m$ . No son necesarias las fórmulas para  $S_m^{\text{id}} - S_m$  y  $H_m^{\text{id}} - H_m$ , pues estas dife-

rencias se deducen con facilidad de  $A_m^{\text{id}} - A_m$  con  $(\partial A_m / \partial T)_V = -S_m$  y  $A_m = U_m - TS_m = H_m - PV_m - TS_m$ . b) Para la ecuación de Redlich-Kwong, muestre que, con  $T$  y  $P$ ,  $A_m^{\text{id}} - A_m = RT \ln(1 - b/V_m) + (abT^{1/2}) \ln(1 + b/V_m) - RT \ln(V_m^{\text{id}}/V_m)$ . c) De b), derive expresiones para  $S_m^{\text{id}} - S_m$  y  $U_m^{\text{id}} - U_m$  para un gas de Redlich-Kwong.

**8.27** Con la ecuación de estados correspondientes para  $B$  en el problema 8.22, los datos del problema 8.24 y los resultados del problema 8.23 estime  $H_m^{\text{id}} - H_m$  y  $S_m^{\text{id}} - S_m$  para  $C_2H_6$  a 298 K y 1 bar, y compare con los valores experimentales.

## Sección 8.9

**8.28** Con (8.32) verifique la serie de Taylor (8.8) para  $1/(1-x)$ .

**8.29** Deduzca la serie de Taylor (8.36) para  $\ln x$ .

**8.30** Derive la serie de Taylor (8.37) para  $e^x$ .

**8.31** Derive la serie de Taylor (8.38) para coseno  $x$  diferenciando (8.35).

**8.32** Con (8.35) calcule el seno de  $35^\circ$  hasta cuatro cifras significativas. Antes de empezar, decida si  $x$  en (8.35) está en grados o en radianes.

**8.33** Este problema es sólo para quienes conocen la noción del plano complejo (en la cual las partes real e imaginaria de un número se grafican sobre ejes horizontal y vertical). Puede demostrarse que el radio de convergencia  $c$  en (8.34) para la serie de Taylor (8.32) es igual a la distancia entre el punto  $a$  y la singularidad en el plano complejo más cercana a  $a$  (véase Sokolnikoff y Redheffer, sección 8.10). Encuentre el radio de convergencia para el desarrollo en serie de Taylor de  $1/(x^2 + 4)$  alrededor de  $a = 0$ .

**8.34** Con una calculadora programable o una computadora calcule la serie de Taylor truncada de  $e^x \sum_{n=0}^m x^n/n!$  para  $m = 5, 10$  y  $20$ , y  $a) x = 1$  y  $b) x = 10$ . Compare los resultados en cada caso con  $e^x$ .

## General

**8.35** El punto de ebullición normal de benceno es  $80^\circ\text{C}$ . La densidad de benceno líquido a  $80^\circ\text{C}$  es  $0.81 \text{ g/cm}^3$ . Estime  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_{m,c}$  para el benceno.

**8.36** La presión de vapor del agua a  $25^\circ\text{C}$  es 23.766 torr. Calcule  $\Delta G_{298}^\circ$  para el proceso  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ ; no suponga vapor ideal; en cambio, corrija la no idealidad con los resultados del problema 8.24a y los datos de la sección 8.4. Compare su respuesta con la del problema 7.67 y con el valor encontrado a partir de los valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  en el apéndice.

**8.37** a) Con la ecuación virial (8.5) demuestre que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_{p,m}} \left( \frac{dB^\dagger}{dT} + \frac{dC^\dagger}{dT} P + \frac{dD^\dagger}{dT} P^2 + \dots \right)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mu_{JT} = (RT^2/C_{p,m})(dB^\dagger/dT) \neq 0$$

Así, aunque el coeficiente de Joule-Thomson de un gas ideal es cero, el mismo coeficiente para un gas real no se vuelve cero en el límite de presión cero. b) Con (8.4) muestre que, en un gas real,  $(\partial U/\partial V)_T \rightarrow 0$  cuando  $P \rightarrow 0$ .

**8.38** Con la ecuación virial (8.4) muestre que, para un gas real,

$$\lim_{P \rightarrow 0} (V_m - V_m^{\text{id}}) = B(T)$$

**8.39** En  $P$  baja pueden omitirse todos los términos excepto el primero en la serie  $\mu_{JT}$  del problema 8.37. a) Muestre que la ecuación

de Van der Waals (8.9) predice  $\mu_{JT} = (2a/RT - b)/C_{P,m}$  en  $P$  baja. *b)* En temperaturas bajas, el término atractivo  $2a/RT$  es mayor que el término repulsivo  $b$  y  $\mu_{JT}$  en  $P$  baja es positivo. En temperatura elevada,  $b > 2a/RT$  y  $\mu_{JT} < 0$ . La temperatura a la cual  $\mu_{JT}$  es cero en el límite  $P \rightarrow 0$  es la temperatura de inversión a baja presión  $T_{i,P \rightarrow 0}$ . Para  $N_2$ , calcule, con los datos en la sección 8.4 y en el apéndice, las predicciones de Van der Waals correspondientes a  $T_{i,P \rightarrow 0}$  y para  $\mu_{JT}$  a 298 K y  $P$  baja. Compare con los valores experimentales 638 K y 0.222 K/atm. (Se obtienen mejores resultados con una ecuación de estado más exacta; por ejemplo, la de Redlich-Kwong.)

**8.40** Para cada uno de los siguientes pares, indique cuál especie tiene la  $a$  de Van der Waals más grande, cuál tiene la  $b$  de Van der Waals más grande, cuál tiene la  $T_c$  mayor y en cuál ocurre el más grande  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  en el punto de ebullición normal. *a)* He o Ne, *b)*  $C_2H_6$  o  $C_3H_8$  y *c)*  $H_2O$  o  $H_2S$ .

**8.41** La ecuación de Van der Waals es cúbica en  $V_m$ , lo cual hace tedioso despejar  $V_m$  con  $T$  y  $P$  dadas. Una manera de encontrar  $V_m$  es mediante aproximaciones sucesivas. Se escribe  $V_m = b + RT/(P + a/V_m^2)$ . Para obtener una estimación inicial  $V_{m0}$  de  $V_m$ , se ignora  $a/V_m^2$  para obtener  $V_{m0} = b + RT/P$ . Una estimación mejorada es  $V_{m1} = b + RT/(P + a/V_{m0}^2)$ . A partir de  $V_{m1}$ , se obtiene  $V_{m2}$ , etc. Con aproximaciones sucesivas encuentre la  $V_m$  de Van der Waals para  $CH_4$  a 273 K y 100 atm, dado que  $T_c = 190.6$  K y  $P_c = 45.4$  atm para  $CH_4$ . (El cálculo es más divertido en una calculadora programable.) Compare con la  $V_m$  en la figura 8.1.

**8.42** Con la figura 8.10 encuentre  $V_m$  para  $CH_4$  a 286 K y 91 atm. Consulte los datos del problema 8.41.

**8.43** En el problema 7.33 se usó la ecuación de Antoine para encontrar  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de  $H_2O$  a 100°C. El resultado fue inexacto al ignorar la no idealidad del gas. Ahora se obtendrá un resultado exacto. Para  $H_2O$  a 100°C, el segundo coeficiente virial es  $-452$  cm<sup>3</sup>/mol. *a)* Con la ecuación de Antoine y los datos del problema 7.33 encuentre  $dP/dT$  para  $H_2O$  a 100°C, donde  $P$  es la presión de vapor. *b)* Con la ecuación de Clapeyron  $dP/dT = \Delta H_m/(T \Delta V_m)$  determine  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  de  $H_2O$  a 100°C; calcule  $\Delta V_m$  con la ecuación virial truncada (8.7) y el volumen molar a 100°C del líquido saturado, que es 19 cm<sup>3</sup>/mol. Compare su resultado con el valor aceptado de 40.66 kJ/mol.

**8.44** Algunos datos de  $V_m$  contra  $P$  para  $CH_4(g)$  a  $-50^\circ\text{C}$  son

$P/\text{atm}$	5	10	20	40	60
$V_m/(\text{cm}^3/\text{mol})$	3 577	1 745	828	365	206

Para la ecuación del virial (8.4) con los términos después de  $C$  omitidos, encuentre, con una hoja de cálculo, los valores de  $B$  y  $C$  que minimice las sumas de los cuadrados de las desviaciones de las presiones calculadas respecto de las presiones observadas.

**8.45** ¿Verdadero o falso? *a)* El parámetro  $a$  en la ecuación de Van der Waals tiene el mismo valor para todos los gases. *b)* El parámetro  $a$  en la ecuación de Van der Waals para  $N_2$  tiene el mismo valor que  $a$  en la ecuación de Redlich-Kwong para  $N_2$ .

# Disoluciones

Gran parte de la química y la bioquímica ocurre en disolución. Una **disolución** es una mezcla homogénea; es decir, una disolución es un sistema de una fase con más de un componente. La fase puede ser sólida, líquida o gas. Buena parte de este capítulo trata sobre disoluciones líquidas, pero la mayoría de las ecuaciones de las secciones 9.1 a 9.4 se aplica a todas las disoluciones.

La sección 9.1 define las maneras de especificar la composición de una disolución. La termodinámica de las disoluciones se formula en términos de las propiedades molares parciales. Sus definiciones, interrelaciones y determinación experimental se estudian en las secciones 9.2 y 9.4. Al igual que el comportamiento de gases se analiza en términos de desviaciones del comportamiento de un modelo simple (el gas ideal) que se cumple en condiciones límite (la de baja densidad y por tanto interacciones intermoleculares insignificantes), el comportamiento de las disoluciones líquidas se examina en términos de desviaciones de uno de dos modelos: *a*) la disolución ideal, la cual se cumple en el límite de diferencias casi insignificantes en las propiedades entre los componentes de la disolución (secciones 9.5 y 9.6); *b*) la disolución diluida idealmente, la cual se cumple en el límite de una disolución muy diluida (secciones 9.7 y 9.8). Las disoluciones no ideales se abordan en los capítulos 10 y 11.

## 9.1 COMPOSICIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

La composición de una disolución se especifica de varias maneras. La **fracción molar**  $x_i$  de la especie  $i$  se define por medio de la ecuación (1.6) como  $x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}}$ , donde  $n_i$  es el número de moles de  $i$  y  $n_{\text{tot}}$  es el número total de moles de toda la especie en la disolución. La **concentración (molar)** (o *concentración volumétrica*)  $c_i$  de la especie  $i$  se define por medio de (6.21) como

$$c_i \equiv n_i/V \quad (9.1)*$$

donde  $V$  es el volumen de la disolución. En disoluciones líquidas, la concentración molar de una especie en moles por litro ( $\text{dm}^3$ ) se denomina **molaridad**. La **concentración másica**  $\rho_i$  de la especie  $i$  en una solución de volumen  $V$  es

$$\rho_i \equiv m_i/V \quad (9.2)*$$

donde  $m_i$  es la masa presente de  $i$ .

En disoluciones líquidas y sólidas, a menudo es conveniente tratar una sustancia (llamada **disolvente**) de manera diferente de las demás (llamadas **solutos**). Casi siempre, la fracción molar del disolvente es mayor que la fracción molar de cada soluto. Se adopta la convención de que el *disolvente se denota con la letra A*.

La **molalidad**  $m_i$  de la especie  $i$  en una disolución se define como el número de moles de  $i$  dividido entre la masa del disolvente. Sea una disolución que contiene  $n_B$  moles de soluto B (más ciertas cantidades de otros solutos) y  $n_A$  moles de disolvente A. Sea  $M_A$  la masa molar del disolvente. De la ecuación (1.4), la masa del disolvente  $w_A$  es igual a  $n_A M_A$ . Se usa  $w$  para masa para evitar la confusión con molalidad. La molalidad del soluto  $m_B$  es

$$m_B \equiv \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} \quad (9.3)*$$

$M_A$  en (9.3) es la masa molar del disolvente (*no* el peso molecular) y debe tener las unidades apropiadas. El peso molecular, también llamado masa molar relativa, es adimensional, en tanto que  $M_A$  tiene unidades de masa por mol (sección 1.4). Las unidades de  $M_A$  son por lo común

## SUMARIO

- 9.1 Composición de una disolución
- 9.2 Cantidades molares parciales
- 9.3 Cantidades de mezcla
- 9.4 Determinación de cantidades molares parciales
- 9.5 Disoluciones ideales
- 9.6 Propiedades termodinámicas de las disoluciones ideales
- 9.7 Disoluciones diluidas ideales
- 9.8 Propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales
- 9.9 Resumen

granos por mol o kilogramos por mol. Los químicos suelen usar moles por kilogramo de solvente como unidad de molalidad. Por tanto, es deseable que  $M_A$  en (9.3) esté en kg/mol. Advierta que es la masa del *disolvente* (y no la masa de la disolución) la que aparece en la definición de molalidad (9.3)

El **porcentaje en peso** de una especie B en una disolución es  $(w_B/w) \times 100\%$ , donde  $w_B$  es la masa de B, y  $w$ , la masa de la disolución. La *fracción de peso* de B es  $w_B/w$ .

Como el volumen  $V$  de una disolución depende de  $T$  y  $P$ , las concentraciones  $c_i$  cambian con el cambio de  $T$  y  $P$ . Las fracciones molares y las molalidades son independientes de  $T$  y  $P$ .

### EJEMPLO 9.1 Composición de una disolución

Una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  con una composición de 12.000% en peso de  $\text{AgNO}_3$  tiene una densidad de  $1.1080 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm. Encuentre la fracción molar, la concentración molar a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm, y la molalidad del soluto  $\text{AgNO}_3$ .

Las incógnitas son propiedades intensivas y no dependen del tamaño de la disolución. Por tanto, hay libertad de elegir una cantidad fija conveniente de disolución para trabajar con ella. Se toman 100.00 g de disolución. En 100.00 g de disolución hay 12.00 g de  $\text{AgNO}_3$  y 88.00 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Al convertirlos a moles, se encuentra que  $n(\text{AgNO}_3) = 0.07064 \text{ mol}$  y  $n(\text{H}_2\text{O}) = 4.885 \text{ moles}$ . Por tanto,  $x(\text{AgNO}_3) = 0.07064/4.9556 = 0.01425$ . El volumen de 100.00 g de esta disolución es  $V = m/\rho = (100.00 \text{ g})/(1.1080 \text{ g/cm}^3) = 90.25 \text{ cm}^3$ . Las definiciones  $c_i = n_i/V$  y  $m_i = n_i/w_A$  [ecuaciones (9.1) y (9.3)] dan

$$\begin{aligned} c(\text{AgNO}_3) &= (0.07064 \text{ mol})/(90.25 \text{ cm}^3) = 7.827 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \\ &= (7.827 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3)(10^3 \text{ cm}^3/1 \text{ L}) = 0.7827 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{AgNO}_3) &= (0.07064 \text{ mol})/(88.0 \text{ g}) = 0.8027 \times 10^{-3} \text{ mol/g} \\ &= (0.8027 \times 10^{-3} \text{ mol/g})(10^3 \text{ g/kg}) = 0.8027 \text{ mol/kg} \end{aligned}$$

En este ejemplo se conocía el porcentaje en peso, y resultó conveniente trabajar con 100 g de disolución. Si se conoce la molaridad, una cantidad conveniente de disolución que se puede tomar es 1 L. Si se conoce la molalidad es conveniente trabajar con una cantidad de disolución que contenga 1 kg de disolvente.

#### Ejercicio

Se prepara una solución al disolver 555.5 g de sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , en 750 mL de agua y al diluir con agua hasta un volumen final de 1.0000 L. Se encuentra que la densidad de la disolución final es  $1.2079 \text{ g/cm}^3$ . Encuentre la fracción molar, molalidad y porcentaje en peso de sacarosa en esta disolución. (*Respuestas:* 0.04289, 2.488 mol/kg, 45.99%.)

## 9.2 CANTIDADES MOLARES PARCIALES

### Volúmenes molares parciales

Suponga que se forma una solución mezclando a temperatura y presión constantes  $n_1, n_2, \dots, n_r$  moles de las sustancias 1, 2, ...,  $r$ . Sean  $V_{m,1}^*, \dots, V_{m,r}^*$  los volúmenes molares de las sustancias puras 1, 2, ...,  $r$  en  $T$  y  $P$ , y sea  $V^*$  el volumen total de los componentes sin mezclar (puras) en  $T$  y  $P$ . El asterisco indica una propiedad de una sustancia pura o una colección de sustancias puras. Se tiene

$$V^* = n_1 V_{m,1}^* + n_2 V_{m,2}^* + \dots + n_r V_{m,r}^* = \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (9.4)$$

Después de mezclar, se encuentra que el volumen  $V$  de la disolución en general *no* es igual al volumen sin mezclar,  $V \neq V^*$ . Por ejemplo, la adición de  $50.0 \text{ cm}^3$  de agua a  $50.0 \text{ cm}^3$  de etanol a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm produce una disolución cuyo volumen es sólo de  $96.5 \text{ cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm (figura 9.1). La diferencia entre  $V$  de la disolución y  $V^*$  viene de a) diferencias entre fuerzas intermo-

leculares en la disolución y aquellas en los componentes puros; b) diferencias entre el arreglo de moléculas en la disolución y el arreglo en los componentes puros, debido a diferencias en tamaños y formas de las moléculas que se están mezclando.

Se puede escribir una ecuación como (9.4) para cualquier propiedad extensiva, por ejemplo,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$  y  $C_p$ . Se descubre que cada una de estas propiedades por lo general cambia al mezclar los componentes con  $T$  y  $P$  constantes.

Se desean expresiones para el volumen  $V$  de la disolución y sus demás propiedades extensivas. Cada una de tales propiedades es una función del estado de la disolución, la cual se especifica mediante las variables  $T$ ,  $P$ ,  $n_1, n_2, \dots, n_r$ . Por tanto,

$$V = V(T, P, n_1, \dots, n_r), \quad U = U(T, P, n_1, \dots, n_r) \quad (9.5)$$

con ecuaciones similares para  $H$ ,  $S$ , etc. La diferenciación total de  $V$  en (9.5) es

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial V}{\partial n_r} \right)_{T, P, n_{i \neq r}} dn_r \quad (9.6)$$

El subíndice  $n_i$  en las primeras dos derivadas parciales indica que los números de moles de todas las especies se mantienen constantes; el subíndice  $n_{i \neq 1}$  indica que todos los números de moles excepto  $n_1$  se mantienen constantes. El **volumen molar parcial**  $\bar{V}_j$  de la sustancia  $j$  en la disolución se define como

$$\bar{V}_j \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.7)^*$$

donde  $V$  es el volumen de la disolución y donde la derivada parcial se toma manteniendo constantes  $T$ ,  $P$  y todos los números de moles excepto  $n_j$ . (La barra en  $\bar{V}_j$  no significa un valor promedio.) La ecuación (9.6) se convierte en

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad (9.8)$$

La ecuación (9.8) da el cambio de volumen infinitesimal  $dV$  que ocurre cuando la temperatura, presión y los números de moles de la disolución cambian en  $dT$ ,  $dP$ ,  $dn_1$ ,  $dn_2, \dots$

De (9.7), un volumen molar parcial es el cociente de cambios infinitesimales en dos propiedades extensivas, y por ello es una propiedad intensiva. Al igual que toda propiedad intensiva,  $\bar{V}_i$  depende de  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares en la disolución:

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (9.9)$$

De (9.7), si  $dV$  es el cambio infinitesimal en el volumen de la disolución que ocurre cuando se añaden  $dn_j$  moles de las sustancias  $j$  a la disolución manteniendo constantes  $T$ ,  $P$  y todas las moles excepto  $n_j$ , entonces  $\bar{V}_j$  es igual a  $dV/dn_j$ . Véase la figura 9.2.  $\bar{V}_j$  es la velocidad de cambio del volumen de la disolución respecto de  $n_j$  con  $T$  y  $P$  constantes. El volumen molar parcial  $\bar{V}_j$  de la sustancia  $j$  en la disolución indica cómo el volumen de la disolución  $V$  responde a la adición de  $j$  a la disolución a  $T$  y  $P$  constantes;  $dV$  es igual a  $\bar{V}_j dn_j$  cuando  $j$  se añade a  $T$  y  $P$  constantes.

El volumen de una sustancia pura  $j$  es  $V_j^* = n_j V_{m,j}^*(T, P)$ , donde  $V_{m,j}^*$  es el volumen molar de  $j$  pura. Si se considera una sustancia pura como un caso especial de una disolución, entonces la definición (9.7) de  $\bar{V}_j$  da  $\bar{V}_j^* \equiv (\partial V/\partial n_j)_{T, P, n_{i \neq j}} = (\partial V_j^*/\partial n_j)_{T, P} = V_{m,j}^*$ . Así,

$$\bar{V}_j^* = V_{m,j}^* \quad (9.10)^*$$

El volumen molar parcial de una sustancia pura es igual a su volumen molar. Sin embargo, el volumen molar parcial de la componente  $j$  de una disolución *no* es necesariamente igual al volumen molar de  $j$  pura.

## EJEMPLO 9.2 Volúmenes molares parciales en una mezcla de gases ideales

Encuentre el volumen molar parcial de una componente de una mezcla de gases ideales.  
Se tiene (continúa)

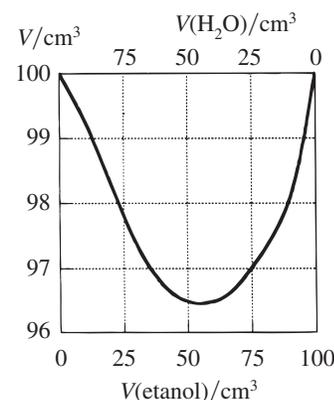
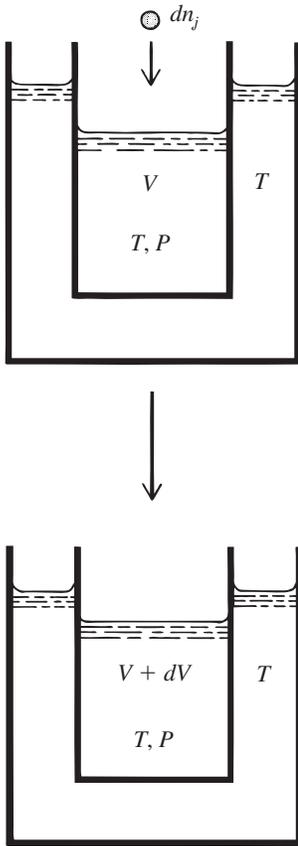


Figura 9.1

Volumen  $V$  de una disolución formada al mezclar un volumen  $V_{\text{etanol}}$  de etanol puro con un volumen  $(100 \text{ cm}^3 - V_{\text{etanol}})$  de agua pura a  $20^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ .



**Figura 9.2**

La adición de  $dn_j$  moles de sustancia  $j$  a una disolución mantenida a  $T$  y  $P$  constantes produce un cambio  $dV$  en el volumen de la disolución. El volumen molar parcial  $\bar{V}_j$  de  $j$  en la disolución es igual a  $dV/dn_j$ .

**Figura 9.3**

Volúmenes a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm de disoluciones que contienen 1 000 g de agua y  $n$  moles de  $\text{MgSO}_4$ . Con las líneas discontinuas se determina que  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4} = 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a la molalidad de  $0.1 \text{ mol/kg}$ .

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_r)RT/P$$

$$\bar{V}_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT/P \quad \text{mezcla de gases ideales} \quad (9.11)$$

Desde luego,  $RT/P$  es el volumen molar de un gas puro  $i$  con la  $T$  y la  $P$  de la mezcla, por lo que  $\bar{V}_i = V_{m,i}^*$  en una mezcla de gases ideal: resultado no válido para mezclas de gases no ideales.

### Ejercicio

Cierta mezcla de gases de dos componentes obedece la ecuación de estado  $P(V - n_1b_1 - n_2b_2) = (n_1 + n_2)RT$ , donde  $b_1$  y  $b_2$  son constantes. Encuentre  $\bar{V}_1$  y  $\bar{V}_2$  para esta mezcla. (Respuesta:  $RT/P + b_1$ ,  $RT/P + b_2$ .)

### Relación entre el volumen de una disolución y los volúmenes molares parciales

Ahora se encontrará una expresión para el volumen  $V$  de una disolución.  $V$  depende de la temperatura, presión y números de moles. Con valores fijos de  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares de la disolución  $x_i$ , el volumen, una propiedad extensiva, es directamente proporcional al número total de moles  $n$  en la disolución. (Si se duplican todos los números de moles con  $T$  y  $P$  constantes, se duplica  $V$ ; si se triplican los números de moles, se triplica  $V$ ; etc.) Como  $V$  es proporcional a  $n$  para  $T$ ,  $P$ ,  $x_1$ ,  $x_2$ , ...,  $x_r$  fijos, la ecuación para  $V$  debe tener la forma

$$V = nf(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (9.12)$$

donde  $n \equiv \sum_i n_i$  y donde  $f$  es alguna función de  $T$ ,  $P$  y las fracciones de moles. La diferenciación de (9.12) con  $T$ ,  $P$ ,  $x_1$ , ...,  $x_r$  constantes da

$$dV = f(T, P, x_1, x_2, \dots) dn \quad T, P, x, \text{ const.} \quad (9.13)$$

La ecuación (9.8) se vuelve, con  $T$  y  $P$  constantes,

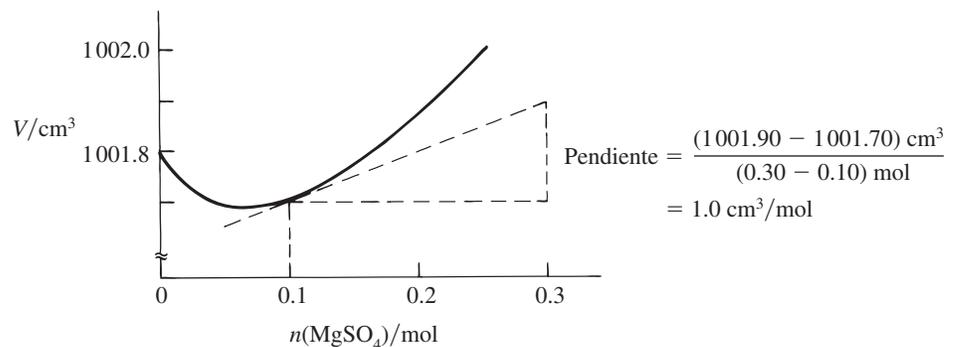
$$dV = \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad T, P \text{ const.} \quad (9.14)$$

Se tiene  $x_i = n_i/n$  o  $n_i = x_i n$ . Por tanto,  $dn_i = x_i dn + n dx_i$ . Con  $x_i$  fija se tiene  $dx_i = 0$  y  $dn_i = x_i dn$ . Sustituyendo (9.14) se obtiene

$$dV = \sum_i x_i \bar{V}_i dn \quad T, P, x_i \text{ const.} \quad (9.15)$$

La comparación de las expresiones (9.13) y (9.15) para  $dV$  da como resultado (después de la división entre  $dn$ ):  $f = \sum_i x_i \bar{V}_i$ . La ecuación (9.12) se vuelve  $V = nf = n \sum_i x_i \bar{V}_i$  o (como  $x_i = n_i/n$ )

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.16)^*$$



Este resultado clave expresa el volumen  $V$  de la disolución en términos de los volúmenes molares parciales  $\bar{V}_i$  de los componentes de la disolución, donde cada  $\bar{V}_i$  [ecuación (9.9)] se evalúa en la temperatura, presión y fracciones molares de la disolución.

La ecuación (9.16) algunas veces se escribe como  $V_m = \sum_i x_i \bar{V}_i$ , donde el **volumen molar medio**  $V_m$  de la disolución es [ecuación (8.11)]  $V_m \equiv V/n$ , con  $n \equiv \sum_i n_i$ .

El cambio de volumen resultado de mezclar los componentes puros para formar la disolución a  $T$  y  $P$  constantes está dado por la diferencia entre (9.16) y (9.4):

$$\Delta_{\text{mez}} \bar{V} \equiv V - V^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{m,i}^*) \quad T, P \text{ const.} \quad (9.17)$$

donde *mez* indica el proceso de mezclar (no la mezcla).

### Medición de volúmenes molares parciales

Considere una disolución compuesta por las sustancias A y B. Para medir  $\bar{V}_B \equiv (\partial V / \partial n_B)_{T,P,n_A}$ , se preparan las disoluciones a las  $T$  y  $P$  deseadas; todas ellas contendrán un número fijo de moles del componente A, pero diferentes valores de  $n_B$ . Después se grafican los volúmenes de la disolución medidos  $V$  contra  $n_B$ . La pendiente de la curva de  $V$  contra  $n_B$  en cualquier composición es entonces  $\bar{V}_B$  para esa composición. La pendiente en cualquier punto de la curva se determina al trazar la recta tangente en ese punto y calculando la pendiente correspondiente.

Una vez encontrada  $\bar{V}_B$  mediante el *método de la pendiente*,  $\bar{V}_A$  se calcula a partir de  $V$  y  $\bar{V}_B$  con  $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$  [ecuación (9.16)].

En la figura 9.3 se grafica  $V$  contra  $n(\text{MgSO}_4)$  para disoluciones de  $\text{MgSO}_4(ac)$  que contienen una cantidad fija (1 000 g o 55.5 moles) del disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm. Para 1 000 g de disolvente,  $n_B$  es numéricamente igual a la molalidad del soluto en mol/kg.

### EJEMPLO 9.3 El método de la pendiente para volúmenes molares parciales

Utilice la figura 9.3 para encontrar  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4}$  y  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  en  $\text{MgSO}_4(ac)$  a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm con molalidad de 0.1 mol/kg.

Al trazar la recta tangente en 0.1 moles de  $\text{MgSO}_4$  por kg de  $\text{H}_2\text{O}$ , se encuentra que su pendiente es  $1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , como se muestra en la figura 9.3. En consecuencia,  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4} = 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a  $m_{\text{MgSO}_4} = 0.1 \text{ mol/kg}$ . En  $m_{\text{MgSO}_4} = 0.1 \text{ mol/kg}$ , el volumen de la disolución es  $V = 1\,001.70 \text{ cm}^3$ . Esta disolución tiene 0.10 moles de  $\text{MgSO}_4$  y 1 000 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , que es 55.51 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . El uso de  $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$  produce

$$V = 1\,001.70 \text{ cm}^3 = (55.51 \text{ mol}) \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + (0.10 \text{ mol})(1.0 \text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

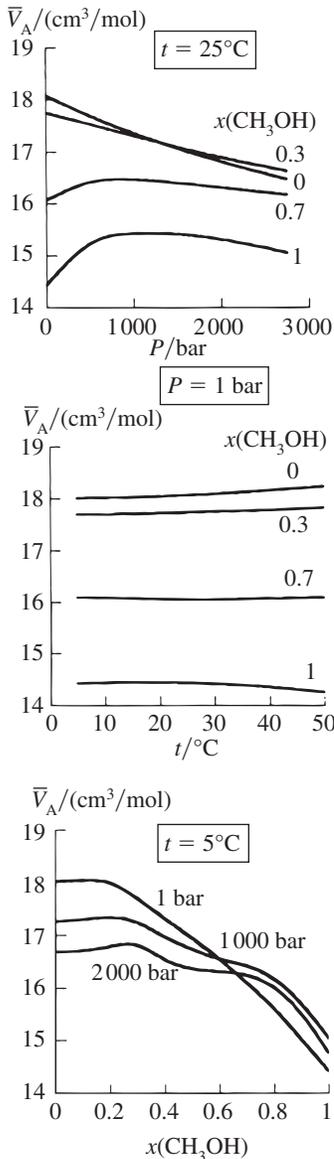
#### Ejercicio

Encuentre  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4}$  y  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  en 0.20 mol/kg de  $\text{MgSO}_4(ac)$  a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm. (Respuestas: 2.2  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , 18.04  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .)

Debido a las fuertes atracciones entre los iones de soluto y las moléculas de agua, el volumen  $V$  de la disolución en la figura 9.3 al principio disminuye con el aumento de  $n_{\text{MgSO}_4}$  con  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  constante. La pendiente negativa significa que el volumen molar parcial  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4}$  es negativo para molalidades menores que 0.07 mol/kg. El empaquetamiento apretado de las moléculas de agua en las capas de solvatación alrededor de los iones hace que el volumen de una disolución de  $\text{MgSO}_4$  diluida sea menor que el volumen del agua pura con que se prepara la disolución, y  $\bar{V}_{\text{MgSO}_4}$  es negativo.

El volumen de  $\bar{V}_i$  en el límite cuando la concentración de soluto  $i$  tiende a cero es el volumen molar parcial de  $i$  a **dilución infinita**, y se simboliza con  $\bar{V}_i^\infty$ . Para encontrar  $\bar{V}_i^\infty$  de  $\text{MgSO}_4$  en agua a  $20^\circ\text{C}$ , en la figura 9.3 se traza la recta tangente a la curva en  $n_{\text{MgSO}_4} = 0$  y se toma su pendiente. Algunos valores de  $\bar{V}_i^\infty$  para soluto en disolución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm comparados con los volúmenes molares  $V_{m,i}^*$  de solutos puros son:

$\bar{V}(\text{H}_2\text{O})$  en  
 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  en disoluciones



**Figura 9.4**

Volúmenes molares parciales  $\bar{V}_A$  de agua en disoluciones de agua (A) y metanol (M). Las curvas  $x_M = 1$  son valores de dilución infinita. [Datos de A. J. Eastale y L. A. Woolf, *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 49 (1985).]

Soluto	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
$\bar{V}_i^\infty/(\text{cm}^3/\text{mol})$	16.6	11.6	-7.0	14.1	38.7	70.7
$V_{m,i}^*/(\text{cm}^3/\text{mol})$	27.0	53.0	45.3	53.5	40.7	75.1

En una disolución de dos componentes, sólo hay una fracción molar independiente, de modo que  $\bar{V}_A = \bar{V}_A(T, P, x_A)$  y  $\bar{V}_B = \bar{V}_B(T, P, x_A)$  [ecuación (9.9)], en concordancia con el hecho de que un sistema de una fase y dos componentes tiene 3 grados de libertad. En disoluciones de agua (A) y metanol (M), la figura 9.4 muestra las tendencias de temperatura, presión y composición del volumen molar parcial  $\bar{V}_A$ . En  $x_M = 0$ , la disolución es agua pura, y el valor  $\bar{V}_A = 18.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a 25°C y 1 bar en la figura 9.4 es  $V_m^*$  de H<sub>2</sub>O pura a 25°C y 1 bar.

### Otras propiedades molares parciales

Las ideas que acaban de desarrollarse para el volumen  $V$  se aplican a cualquier propiedad extensiva de una disolución. Por ejemplo, la energía interna  $U$  de una disolución es una función de  $T, P, n_1, \dots, n_r$  [ecuación (9.5)], y por analogía con  $\bar{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$  [ecuación (9.7)], la **energía interna molar parcial**  $\bar{U}_i$  de la componente  $i$  en la disolución se define por medio de

$$\bar{U}_i \equiv (\partial U/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.18)$$

Los mismos argumentos que dieron  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$  [ecuación (9.16)] producen (sólo al reemplazar el símbolo  $V$  por  $U$  en todas las ecuaciones de la deducción)

$$U = \sum_i n_i \bar{U}_i \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.19)$$

donde  $U$  es la energía interna de la disolución.

También se tienen entalpías molares parciales  $\bar{H}_i$ , entropías molares parciales  $\bar{S}_i$ , energías de Helmholtz molares parciales  $\bar{A}_i$ , energías de Gibbs molares parciales  $\bar{G}_i$  y capacidades caloríficas molares parciales  $C_{P,i}$ :

$$\bar{H}_i \equiv (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad \bar{S}_i \equiv (\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (9.20)$$

$$\bar{G}_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad \bar{C}_{P,i} \equiv (\partial C_P/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (9.21)$$

donde  $H, S, G$  y  $C_P$  son la entalpía, entropía, energía de Gibbs y capacidad calorífica de una disolución. *Todas las propiedades molares parciales se definen con  $T, P$  y  $n_{j \neq i}$  constantes.*

La energía de Gibbs molar parcial es en especial importante porque es idéntica al potencial químico [ecuación (4.72)]:

$$\bar{G}_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \equiv \mu_i \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.22)^*$$

Análogo a (9.16) y (9.19), la energía de Gibbs  $G$  de una disolución es

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i \equiv \sum_i n_i \mu_i \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.23)$$

Ecuaciones como la (9.23) y (9.19) muestran el papel fundamental de las propiedades molares parciales en la termodinámica de disoluciones. Cada propiedad extensiva de una disolución se expresa en términos de propiedades molares parciales.

Si  $Y$  es cualquier propiedad extensiva de una disolución, la propiedad molar parcial correspondiente de la componente  $i$  de la disolución se define mediante

$$\bar{Y}_i \equiv (\partial Y/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (9.24)^*$$

Las propiedades molares parciales son el cociente de dos propiedades extensivas infinitesimales y por ello son propiedades intensivas. Análogamente a (9.8),  $dY$  es

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (9.25)$$

El mismo razonamiento que llevó a (9.16) produce el valor  $Y$  de la disolución

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad \text{sist. de una fase} \quad (9.26)^*$$

La ecuación (9.26) sugiere que se considere a  $n_i \bar{Y}_i$  como la contribución del componente  $i$  de la disolución a la propiedad extensiva  $Y$  de la fase. Sin embargo, tal consideración es una grave simplificación. La cantidad molar parcial  $\bar{Y}_i$  es una función de  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares de la disolución. Debido a las interacciones intermoleculares,  $\bar{Y}_i$  es una propiedad de la disolución en su conjunto, y no sólo una propiedad del componente  $i$ .

Como se señaló al final de la sección 7.1, en un sistema en equilibrio, la ecuación  $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$  es válida sin importar si la sumatoria se realiza sobre todas las especies realmente presentes o sólo sobre los componentes independientes. De igual manera, las relaciones  $G = \sum_i n_i \bar{G}_i$  y  $Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$  [ecuaciones (9.23) y (9.26)] son válidas si la sumatoria se toma sobre todas las especies químicas, con los números reales de moles de cada especie presente, o sólo sobre los componentes independientes, con el número aparente de moles presentes y sin tomar en cuenta las reacciones químicas. La demostración es en esencia la misma que se realizó en el problema 7.70.

### Relaciones entre propiedades molares parciales

Para la mayoría de las relaciones termodinámicas entre propiedades extensivas de un sistema homogéneo, hay relaciones correspondientes con las variables extensivas sustituidas por cantidades molares parciales. Por ejemplo,  $G$ ,  $H$  y  $S$  de una disolución satisfacen

$$G = H - TS \quad (9.27)$$

Si se diferencia (9.27) parcialmente respecto de  $n_i$  con  $T$ ,  $P$  y  $n_{j \neq i}$  constantes y se usan las definiciones (9.20) a (9.22) de  $\bar{H}_i$ ,  $\bar{G}_i$  y  $\bar{S}_i$ , se obtiene

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} &= (\partial H / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} - T(\partial S / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \\ \mu_i &\equiv \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \end{aligned} \quad (9.28)$$

lo que corresponde a (9.27).

Otro ejemplo es la primera ecuación de (4.70):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -S \quad (9.29)$$

La diferenciación parcial de (9.29) respecto de  $n_i$  da

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right)_{P,n_j}$$

donde se utilizó  $\partial^2 z / (\partial x \partial y) = \partial^2 z / (\partial y \partial x)$  [ecuación (1.36)]. El uso de (9.20) y (9.22) produce

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} \equiv \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -\bar{S}_i \quad (9.30)$$

lo que corresponde a (9.29) con variables extensivas sustituidas por cantidades molares parciales. De igual modo, la diferenciación parcial respecto de  $n_i$  de  $(\partial G / \partial P)_{T,n_j} = V$  lleva a

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} \equiv \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \bar{V}_i \quad (9.31)$$

El subíndice  $n_j$  en (9.31) indica que todos los números de moles se mantienen constantes.

### Importancia de los potenciales químicos

Los potenciales químicos son las propiedades clave en la termodinámica química. Los  $\mu_i$  determinan el equilibrio químico y el equilibrio de fases [ecuaciones (4.88) y (4.98)]. Además, *todas las demás propiedades molares parciales y todas las propiedades termodinámicas de la*

disolución pueden encontrarse a partir de las  $\mu_i$ , si se conocen los potenciales químicos como funciones de  $T$ ,  $P$  y la composición. Las derivadas parciales de  $\mu_i$  respecto de  $T$  y  $P$  dan  $-\bar{S}_i$  y  $\bar{V}_i$  [ecuaciones (9.30) y (9.31)]. El uso de  $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$  [ecuación (9.28)] da entonces  $\bar{H}_i$ . El empleo de  $\bar{U}_i = \bar{H}_i - P\bar{V}_i$  (problema 9.19) y  $\bar{C}_{P,i} = (\partial\bar{H}_i/\partial T)_{P,n_j}$  da  $\bar{U}_i$  y  $\bar{C}_{P,i}$ . Una vez que se conocen las propiedades molares parciales  $\mu_i$ ,  $\bar{S}_i$ ,  $\bar{V}_i$ , etc., se obtienen las propiedades de la disolución como  $G = \sum_i n_i \bar{G}_i$ ,  $S = \sum_i n_i \bar{S}_i$ ,  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ , etc. [ecuación (9.26)]. Advierta que conocer  $V$  como función de  $T$ ,  $P$  y la composición significa que se conocen las ecuaciones de estado de la disolución.

### EJEMPLO 9.4 Uso de $\mu_i$ para obtener $\bar{V}_i$

Determine  $\bar{V}_i$  para un componente de una mezcla de gas ideal partiendo de  $\mu_i$ .

El potencial químico de un componente de una mezcla de gases ideales es [ecuación (6.4)]

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i P/P^\circ)$$

El uso de  $\bar{V}_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j}$  [ecuación (9.31)] da, de acuerdo con (9.11),

$$\bar{V}_i = RT \left( \frac{\partial \ln(x_i P/P^\circ)}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \frac{RT}{P}$$

#### Ejercicio

Verifique, con el resultado  $\bar{V}_i = RT/P$ , la relación  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$  [ecuación (9.16)] para una mezcla de gases ideales.

### Resumen

El volumen molar parcial  $\bar{V}_i$  del componente  $i$  en una disolución de volumen  $V$  se define como  $\bar{V}_i \equiv (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ . El volumen de la disolución está dado por  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ . Se cumplen ecuaciones semejantes para otras propiedades extensivas ( $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ , etc.). Se encontraron relaciones entre  $\bar{G}_i$ ,  $\bar{H}_i$ ,  $\bar{S}_i$  y  $\bar{V}_i$ ; se parecen a las relaciones correspondientes entre  $G$ ,  $H$ ,  $S$  y  $V$ . Se obtienen todas las propiedades termodinámicas de una disolución si los potenciales químicos  $\mu_i \equiv \bar{G}_i$  se conocen como funciones de  $T$ ,  $P$  y la composición.

## 9.3 CANTIDADES DE MEZCLA

De la misma manera que se define  $\Delta_{\text{mez}} V \equiv V - V^*$  con  $T$  y  $P$  constantes [ecuación (9.17)], se definen también otras cantidades de mezcla para una disolución. Por ejemplo,

$$\Delta_{\text{mez}} H \equiv H - H^*, \quad \Delta_{\text{mez}} S \equiv S - S^*, \quad \Delta_{\text{mez}} G \equiv G - G^*$$

donde  $H$ ,  $S$  y  $G$  son propiedades de la disolución y  $H^*$ ,  $S^*$  y  $G^*$  son propiedades de los componentes puros (no mezclados) con las mismas  $T$  y  $P$  que la disolución.

La cantidad de mezcla clave es  $\Delta_{\text{mez}} G = G - G^*$ . La energía de Gibbs  $G$  de la disolución está dada por la ecuación (9.23) como  $G = \sum_i n_i \bar{G}_i$  (donde  $\bar{G}_i$  es una cantidad molar parcial). La energía de Gibbs  $G^*$  de las componentes sin mezclar es  $G^* = \sum_i n_i G_{m,i}^*$  (donde  $G_{m,i}^*$  es la energía de Gibbs molar de la sustancia pura  $i$ ). Por tanto,

$$\Delta_{\text{mez}} G \equiv G - G^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^*) \quad T, P \text{ const.} \quad (9.32)$$

que es similar a (9.17) para  $\Delta_{\text{mez}} V$ . Se tiene

$$\Delta_{\text{mez}} G = \Delta_{\text{mez}} H - T \Delta_{\text{mez}} S \quad T, P \text{ const.} \quad (9.33)$$

que es un caso especial de  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  con  $T$  constante.

Del mismo modo que  $\bar{S}_i$  y  $\bar{V}_i$  pueden encontrarse como derivadas parciales de  $\bar{G}_i$  [ecuaciones (9.30) y (9.31)],  $\Delta_{mez}S$  y  $\Delta_{mez}V$  pueden encontrarse como derivadas parciales de  $\Delta_{mez}G$ . Al tomar  $(\partial/\partial P)_{T,n_j}$  de (9.32), se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} &= \frac{\partial}{\partial P} \sum_i n_i(\bar{G}_i - G_{m,i}^*) = \sum_i n_i \left[ \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} - \left(\frac{\partial G_{m,i}^*}{\partial P}\right)_T \right] \\ &= \sum_i n_i(\bar{V}_i - V_{m,i}^*) \\ \left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial P}\right)_{T,n_j} &= \Delta_{mez}V \end{aligned} \quad (9.34)$$

donde se usaron (9.31), (4.51) y (9.17).

De igual modo, al tomar  $(\partial/\partial T)_{P,n_j}$  de (9.32), se encuentra (problema 9.21)

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mez}G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\Delta_{mez}S \quad (9.35)$$

Las relaciones molares parciales y las relaciones de mezcla de la última sección y de ésta se escriben con facilidad, pues se asemejan a ecuaciones que incluyen  $G$ . Así, (9.28) y (9.33) se asemejan a  $G = H - TS$ , (9.30) y (9.35) se asemejan a  $(\partial G/\partial T)_P = -S$  [ecuación (4.51)], y (9.31) y (9.34) se asemejan a  $(\partial G/\partial P)_T = V$  [ecuación (4.51)].

Los cambios  $\Delta_{mez}V$ ,  $\Delta_{mez}U$ ,  $\Delta_{mez}H$  y  $\Delta_{mez}C_P$  que acompañan a la formación de la disolución se deben por completo a cambios en las interacciones intermoleculares (tanto energéticos como estructurales). Sin embargo, los cambios en  $S$ ,  $A$  y  $G$  no sólo resultan de cambios en las interacciones intermoleculares, sino también del inevitable aumento de entropía que acompaña la mezcla de sustancias con  $T$  y  $P$  constantes y el aumento simultáneo del volumen que ocupa cada componente. Aunque las interacciones intermoleculares en la disolución son las mismas que en las sustancias puras,  $\Delta_{mez}S$  y  $\Delta_{mez}G$  se mantendrán distintos de cero.

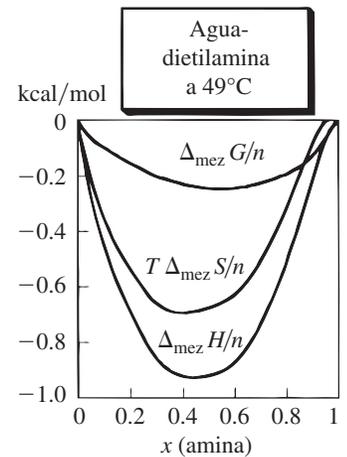
Podría pensarse que  $\Delta_{mez}S$  con  $T$  y  $P$  constantes siempre es positivo, pues una disolución parece de manera intuitiva más desordenada que los componentes puros separados. Es cierto que la contribución al aumento de volumen de cada componente a  $\Delta_{mez}S$  es siempre positiva. Sin embargo, la contribución del cambio de las interacciones intermoleculares puede ser positiva o negativa, y algunas veces es lo bastante negativa para compensar la contribución de los incrementos de volumen. Por ejemplo, en la mezcla de 0.5 moles  $H_2O$  y 0.5 moles  $(C_2H_5)_2NH$  a  $49^\circ C$  y 1 atm, los experimentos dan  $\Delta_{mez}S = -8.8 \text{ J/K}$ . Esto puede atribuirse a un enlace de hidrógeno más fuerte entre las aminas y el agua que al promedio de las intensidades de los enlaces de hidrógeno en los componentes puros. La mezcla en este caso es muy exotérmica, de manera que  $\Delta S_{alr}$  es más grande que  $|\Delta S_{sist}|$ ,  $\Delta S_{univ}$  es positiva y  $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T \Delta_{mez}S$  es negativa (figura 9.5).

Cantidades de mezcla como  $\Delta_{mez}V$ ,  $\Delta_{mez}H$  y  $\Delta_{mez}S$  proveen información acerca de las interacciones intermoleculares en la disolución según se comparan con aquellas en los componentes puros. Por desgracia, es difícil interpretar propiedades de mezcla de líquidos en términos de interacciones moleculares; véanse ejemplos en Rowlinson y Swinton, cap. 5.

### Determinación experimental de cantidades de mezcla

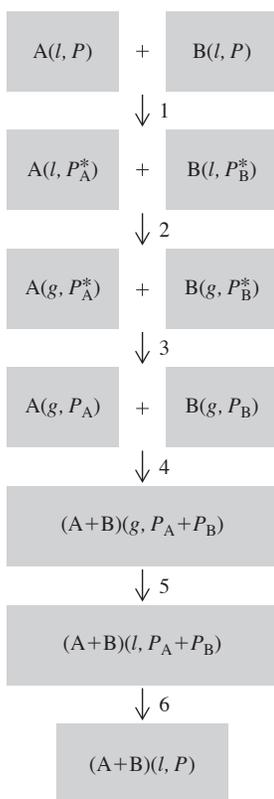
$\Delta_{mez}V$  se encuentra con facilidad a partir de mediciones de densidad en la disolución y los componentes puros o a partir de la medición completa del cambio de volumen en la mezcla isotérmica de los componentes.  $\Delta_{mez}H$  con  $T$  y  $P$  constantes se mide con facilidad en un calorímetro a presión constante.

¿Cómo se obtiene  $\Delta_{mez}G$ ? Se calcula a partir de mediciones de presión de vapor. Se miden las presiones parciales  $P_A$  y  $P_B$  de A y B en vapor en equilibrio con la disolución y se miden las presiones de vapor  $P_A^*$  y  $P_B^*$  de A pura y B pura a la temperatura de la disolución. La trayectoria isotérmica hipotética de la figura 9.6 empieza con los líquidos puros A y B en  $T$  y  $P$  y termina con la disolución líquida en  $T$  y  $P$ . Por tanto,  $\Delta G$  en este proceso de seis pasos es igual a  $\Delta_{mez}G$ .



**Figura 9.5**

Cantidades termodinámicas de mezcla para disoluciones de agua + dietilamina a  $49^\circ C$  y 1 atm. Advierta que  $\Delta_{mez}S$  es negativa.  $n$  es el número total de moles.



**Figura 9.6**

Proceso isotérmico de seis pasos para convertir los líquidos puros A y B con la presión  $P$  en una disolución de A + B en  $P$ .  $P_A^*$  y  $P_B^*$  son las presiones de vapor a A pura y B pura, y  $P_A$  y  $P_B$  son las presiones de vapor parciales de la disolución de A + B.

Se usan relaciones termodinámicas para expresar  $\Delta G$  de cada paso en términos de  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_A^*$  y  $P_B^*$ , de modo que se obtiene  $\Delta_{\text{mez}}G$  en términos de estas presiones de vapor. Si los gases A y B se suponen ideales y se ignoran los cambios ligeros en  $G$  en los pasos 1 y 6, el resultado es (problema 9.64)

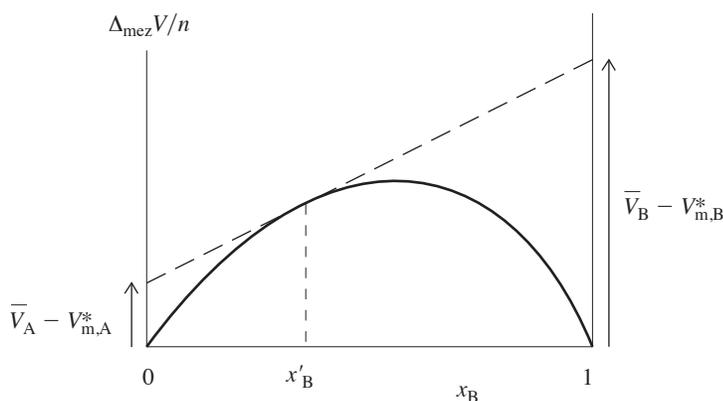
$$\Delta_{\text{mez}}G = n_A RT \ln(P_A/P_A^*) + n_B RT \ln(P_B/P_B^*)$$

$$\Delta_{\text{mez}}S \text{ se encuentra de } \Delta_{\text{mez}}G \text{ y } \Delta_{\text{mez}}H \text{ usando } \Delta_{\text{mez}}G = \Delta_{\text{mez}}H - T \Delta_{\text{mez}}S.$$

## 9.4 DETERMINACIÓN DE CANTIDADES MOLARES PARCIALES

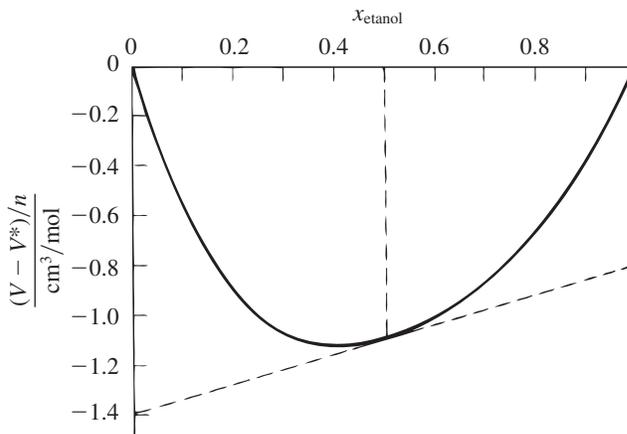
### Volúmenes molares parciales

Un método más exacto para determinar volúmenes molares parciales en una disolución de dos componentes que el método de la pendiente en la figura 9.3, sección 9.2, es el siguiente. Sea  $n \equiv n_A + n_B$  el número total de moles en la disolución. Se grafica  $\Delta_{\text{mez}}V/n$  [donde  $\Delta_{\text{mez}}V$  se define mediante (9.17)] contra la fracción molar B  $x_B$ . Se traza la línea tangente a la curva en alguna composición particular  $x'_B$  (véase la figura 9.7). La ordenada al origen de esta línea tangente con el eje  $\Delta_{\text{mez}}V/n$  (en  $x_B = 0$  y  $x_A = 1$ ) da  $\bar{V}_A - V_{m,A}^*$  en la composición  $x'_B$ ; la intersección de esta línea tangente con la línea vertical  $x_B = 1$  da  $\bar{V}_B - V_{m,B}^*$  en  $x'_B$ . (La demostración de estos enunciados se describe en el problema 9.26.) Como se conocen los volúmenes molares de los componentes puros  $V_{m,A}^*$  y  $V_{m,B}^*$ , se puede entonces encontrar los volúmenes molares parciales  $\bar{V}_A$  y  $\bar{V}_B$  en  $x'_B$ .



**Figura 9.7**

Método exacto para determinar volúmenes molares parciales en una disolución de dos componentes.



**Figura 9.8**

$\Delta_{\text{mez}}V/n$  para disoluciones de agua-etanol a 20°C y 1 atm. Con la recta tangente se determinan los volúmenes molares parciales en una fracción molar de etanol igual a 0.5.

**EJEMPLO 9.5** Método de la ordenada de origen para  $\bar{V}_i$ 

La figura 9.8 grafica  $\Delta_{\text{mez}}V/n$  contra  $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  para disoluciones de agua-etanol a 20°C y 1 atm. Determine con esta gráfica los volúmenes molares de agua (A) y etanol (E) en una disolución con  $x_E = 0.5$ , dado que, a 20°C y 1 atm,  $V_m$  es 18.05 cm<sup>3</sup>/mol para agua y 58.4 cm<sup>3</sup>/mol para etanol.

La recta tangente a la curva se dibuja en  $x_E = 0.5$ . Su ordenada de origen es  $x_E = 0$  está en  $-1.35$  cm<sup>3</sup>/mol, por lo que  $\bar{V}_A - V_{m,A}^* = -1.35$  cm<sup>3</sup>/mol y  $\bar{V}_A = 18.05$  cm<sup>3</sup>/mol  $- 1.35$  cm<sup>3</sup>/mol = 16.7 cm<sup>3</sup>/mol a  $x_E = 0.5$ . La recta tangente interseca  $x_E = 1$  en  $-0.8$  cm<sup>3</sup>/mol, por lo que  $\bar{V}_E - V_{m,E}^* = -0.8$  cm<sup>3</sup>/mol y  $\bar{V}_E = 57.6$  cm<sup>3</sup>/mol en  $x_E = 0.5$ .

**Ejercicio**

Calcule, con los resultados para  $\bar{V}_E$  y  $\bar{V}_A$  y la ecuación  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ , el volumen de una mezcla de 0.50 moles de agua y 0.50 moles de etanol a 20°C y 1 atm. Con  $V = (V - V^*) + V^*$  y la figura 9.8 calcule este volumen y compare los resultados. (Respuestas: 37.15 cm<sup>3</sup>, 37.14 cm<sup>3</sup>.)

**Ejercicio**

Con la figura 9.8 determine  $\bar{V}_E$  y  $\bar{V}_A$  en una disolución compuesta por 3.50 moles de etanol y 1.50 moles de agua a 20°C y 1 atm. (Respuestas: 58.0 cm<sup>3</sup>/mol, 16.05 cm<sup>3</sup>/mol.)

Al trazar tangentes en varias composiciones de la disolución en la figura 9.8 y determinar los volúmenes molares parciales en estas composiciones con las ordenadas al origen, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 9.9. Esta figura grafica  $\bar{V}_E$  y  $\bar{V}_A$  contra la composición de la disolución. Advierta que cuando  $\bar{V}_E$  está disminuyendo,  $\bar{V}_A$  está creciendo, y viceversa. Se verá en la sección 10.3 que  $d\bar{V}_A$  y  $d\bar{V}_B$  deben tener signos opuestos con  $T$  y  $P$  constantes en una disolución de dos componentes. El valor límite de  $\bar{V}_E$  en  $x_E = 1$  es el volumen molar de etanol puro.

Una tercera manera de determinar los volúmenes molares parciales es ajustar los datos de volumen de la disolución para  $n_A$  fija a un polinomio en  $n_B$ . La diferenciación produce entonces  $\bar{V}_B$ . Véase el problema 9.25.

**Entalpías, entropías y energías de Gibbs molares parciales**

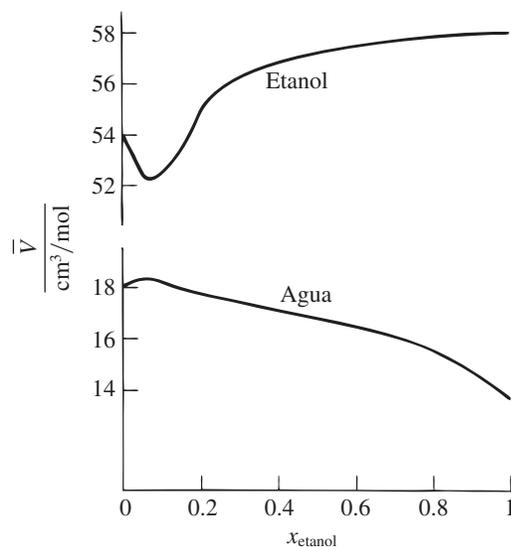
Igual que  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ , la entalpía  $H$  de una disolución está dada por  $H = \sum_i n_i \bar{H}_i$  [ecuación (9.26)], donde la entalpía molar parcial  $\bar{H}_i$  de la sustancia  $i$  es  $\bar{H}_i \equiv (\partial H / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$  [ecuación (9.20)]. La entalpía de mezcla para formar la disolución a partir de sus componentes puros con  $T$  y  $P$  constantes es  $\Delta_{\text{mez}}H = H - H^* = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{m,i}^*)$ , similar a (9.17) para  $\Delta_{\text{mez}}V$ . En una disolución de dos componentes

$$\Delta_{\text{mez}}H = n_A(\bar{H}_A - H_{m,A}^*) + n_B(\bar{H}_B - H_{m,B}^*) \quad (9.36)$$

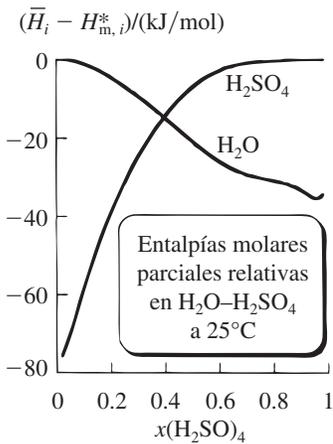
Aunque es posible medir el volumen  $V$  de una disolución, no se puede medir su entalpía  $H$ , pues sólo se pueden medir diferencias de entalpía. Por tanto, tratamos con la entalpía de la disolución relativa a la entalpía de algún sistema de referencia, el cual se puede tomar con los componentes sin mezclar.

De manera similar al procedimiento de la figura 9.8, se grafica  $\Delta_{\text{mez}}H/n$  contra  $x_B$  y se traza la recta tangente a cierta composición  $x'_B$ . La ordenada de origen en la recta tangente en  $x_B = 0$  y  $x_B = 1$  da  $\bar{H}_A - H_{m,A}^*$  y  $\bar{H}_B - H_{m,B}^*$ , respectivamente, en  $x'_B$ . Así, se determinan entalpías molares parciales relativas a entalpías molares de dos componentes puros. La figura 9.10 muestra entalpías molares parciales relativas en disoluciones de H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C y 1 atm.

A partir de datos experimentales de  $\Delta_{\text{mez}}S$  y  $\Delta_{\text{mez}}G$ , se obtienen las entropías y energías de Gibbs molares parciales relativas  $\bar{S}_i - S_{m,i}^*$  y  $\mu_i - \mu_i^*$  mediante el mismo procedimiento que para  $\bar{H}_i - H_{m,i}^*$ . Las líneas continuas en la figura 9.11 muestran  $\mu_i - \mu_i^*$  para las componentes

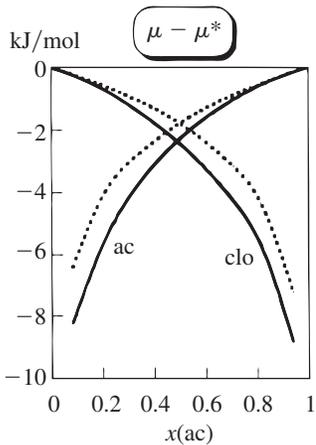
**Figura 9.9**

Volúmenes molares parciales en disoluciones de agua-etanol a 20°C y 1 atm.



**Figura 9.10**

Entalpías molares parciales relativas en soluciones de  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. [Datos de F. J. Zeleznik, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 1157 (1991).]



**Figura 9.11**

Energías de Gibbs molares parciales relativas (potenciales químicos) en disoluciones de acetona-cloroformo a  $35^\circ\text{C}$  y 1 atm. Las líneas discontinuas corresponden a una disolución ideal [ecuación (9.42)].

en disoluciones de acetona-cloroformo a  $35^\circ\text{C}$  y 1 atm. Observe que  $\mu_i$  tiende a  $-\infty$  cuando  $x_i$  tiende a 0. [Esto se debe a que el soluto  $i$  cumple la ecuación (9.57) en altas diluciones.] Se encuentra que  $\bar{S}_i$  tiende a  $+\infty$  cuando  $x_i$  tiende a 0 [véase la ecuación (9.28)].

### Calores integrales y diferenciales de disolución

En una disolución de dos componentes, la cantidad  $\Delta_{\text{mez}}H/n_B$  se denomina el *calor integral de disolución por mol de B* en el disolvente A, y se simboliza con  $\Delta H_{\text{int,B}}$ :

$$\Delta H_{\text{int,B}} \equiv \Delta_{\text{mez}}H/n_B \quad (9.37)$$

donde  $\Delta_{\text{mez}}H$  está dada por (9.36).  $\Delta H_{\text{int,B}}$  es una propiedad intensiva que depende de  $T$ ,  $P$  y  $x_B$ . Físicamente,  $\Delta H_{\text{int,B}}$  es numéricamente igual al calor absorbido por el sistema cuando se añade un mol de B pura con  $T$  y  $P$  constantes a suficiente A pura para producir una disolución de la fracción molar deseada  $x_B$ . El límite de  $\Delta H_{\text{int,B}}$  cuando la fracción molar del disolvente  $x_A$  tiende a 1 es el *calor integral de disolución a dilución infinita*  $\Delta H_{\text{int,B}}^\infty$  por mol de B en A. La cantidad  $\Delta H_{\text{int,B}}^\infty$  es igual al calor absorbido por el sistema cuando se disuelve 1 mol de soluto B en una cantidad infinita de disolvente A con  $T$  y  $P$  constantes. La figura 9.12 grafica  $\Delta H_{\text{int,H}_2\text{SO}_4}$  contra  $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. En  $x_B = 1$ ,  $\Delta H_{\text{int,B}} = 0$ , pues  $\Delta_{\text{mez}}H = 0$  y  $n_B \neq 0$  en  $x_B = 1$ .

El calor integral de disolución por mol de B implica la adición de 1 mol de B a A pura para producir la disolución, un proceso en el cual la fracción molar B cambia de cero a su valor final  $x_B$ . Suponga, en cambio, que se añade (con  $T$  y  $P$  constantes) 1 mol de B a un volumen infinito de disolución cuya fracción molar B es  $x_B$ . La composición de la disolución permanecerá fija durante este proceso. El cambio de entalpía por mol de B añadida cuando B se añade con  $T$  y  $P$  constantes a una disolución de composición fija se denomina *calor diferencial de disolución* de B en A, y se simboliza con  $\Delta H_{\text{dif,B}}$ . La cantidad  $\Delta H_{\text{dif,B}}$  es una función intensiva de  $T$ ,  $P$  y la composición de la disolución. De acuerdo con las definiciones precedentes, se sigue, en una disolución infinita, que los calores diferencial e integral de la disolución se vuelven iguales:  $\Delta H_{\text{int,B}}^\infty = \Delta H_{\text{dif,B}}^\infty$  [véanse las figuras 9.10 y 9.12, y la ecuación (9.38)].

En lugar de imaginar una disolución de volumen infinito es posible imaginar añadir con  $T$  y  $P$  constantes una cantidad infinitesimal  $dn_B$  de B a una disolución de volumen finito y con composición  $x_B$ . Si  $dH$  es el cambio de entalpía de este proceso infinitesimal, entonces  $\Delta H_{\text{dif,B}} = dH/dn_B$  en la composición  $x_B$ . Cuando se agregan  $dn_B$  moles de B pura a la disolución  $T$  y  $P$  constantes, la entalpía de la disolución cambia en  $dH_{\text{soln}} = \bar{H}_B dn_B$  [esto sigue de la definición  $\bar{H}_B \equiv (\partial H_{\text{soln}}/\partial n_B)_{T,P,n_A}$ ] y la entalpía de B pura cambia en  $dH_B^* = -H_{\text{m,B}}^* dn_B$  (pues  $H_B^* = n_B H_{\text{m,B}}^*$ ). El cambio de entalpía total de esta adición es entonces  $dH = \bar{H}_B dn_B - H_{\text{m,B}}^* dn_B$  y  $\Delta H_{\text{dif}} \equiv dH/dn_B = \bar{H}_B - H_{\text{m,B}}^*$ . Así,

$$\Delta H_{\text{dif,B}} = \bar{H}_B - H_{\text{m,B}}^* \quad (9.38)$$

El calor diferencial de disolución de B es igual a la entalpía molar parcial de B en la disolución menos la entalpía molar de B pura. La figura 9.10 grafica calores diferenciales de disolución en disoluciones en  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ ; aquí,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puede considerarse disolvente. Como se notó después de la ecuación (9.36),  $\Delta H_{\text{dif,B}} = \bar{H}_B - H_{\text{m,B}}^*$  puede encontrarse a partir de la ordenada al origen de una recta tangente sobre la gráfica de  $\Delta_{\text{mez}}H/n$  contra  $x_B$ . La figura 9.13 grafica  $\Delta_{\text{mez}}H/n$  para disoluciones de  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. Esta figura sirve para encontrar valores  $\Delta H_{\text{dif}}$  (problema 9.27).

Algunos valores de calores diferenciales de disolución (entalpías molares parciales relativas) de solutos en disoluciones acuosas en dilución infinita a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar son:

Soluto	NaCl	$\text{K}_2\text{SO}_4$	LiOH	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
$(\bar{H}_B^\infty - H_{\text{m,B}}^*)/(\text{kJ/mol})$	3.9	23.8	-23.6	-1.5	-7.3	15.1

Si B es un sólido a  $25^\circ\text{C}$ ,  $H_{\text{m,B}}^*$  en esta tabla se refiere al sólido B. La disolución de una cantidad diminuta de NaCl en agua a  $25^\circ\text{C}$  es un proceso endotérmico, en tanto que disolver una cantidad diminuta de LiOH en agua es un proceso exotérmico.

## 9.5 DISOLUCIONES IDEALES

El análisis en las secciones 9.1 a 9.4 se aplica a todas las disoluciones. El resto de este capítulo tiene que ver con tipos especiales de disoluciones. Esta sección y la siguiente consideran disoluciones ideales.

La imagen molecular de una mezcla de gases ideales no presenta interacciones intermoleculares. En una fase condensada (sólido o líquido), las moléculas están cercanas unas de otras, y nunca podría asumirse de manera legítima que no hay interacciones intermoleculares. La imagen molecular de una **disolución ideal** de líquido o sólido (llamada también **mezcla ideal**) será una disolución donde las moléculas de las diversas especies son tan similares entre sí que al reemplazar moléculas de una especie por moléculas de otra especie no se cambiará la estructura parcial o la energía de interacción molecular en la disolución.

Considere una disolución de dos especies B y C. Para evitar cambios en la estructura espacial de los líquidos (o sólidos) al mezclar B y C, las moléculas B deben ser en esencia del mismo tamaño y forma que las moléculas C. Para evitar cambios en la energía de interacción intermolecular en la mezcla, las energías de interacción intermolecular deben ser en esencia las mismas para los pares de moléculas B-B, B-C y C-C.

La semejanza más cercana ocurre en especies isotópicas; por ejemplo, una mezcla de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  y  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ . [Estrictamente, incluso en este caso habría desviaciones muy ligeras del comportamiento ideal. La diferencia en las masas isotópicas implica una diferencia en las magnitudes de las vibraciones moleculares de punto cero, lo cual causa que las longitudes del enlace y los momentos de dipolo en las dos especies isotópicas difieran de manera muy ligera. En consecuencia, los tamaños moleculares y las fuerzas intermoleculares diferirán *muy poco* en las especies isotópicas.] Además de las especies isotópicas hay algunos pares de líquidos en los cuales se esperarían interacciones moleculares muy similares B-B, B-C y C-C, y volúmenes moleculares B y C muy parecidos, y por ende se esperaría un comportamiento casi de disolución ideal. Algunos ejemplos incluyen al benceno-tolueno,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ - $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  y  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

El modelo de disolución ideal sirve como un punto de referencia para examinar el comportamiento de disoluciones reales. Las desviaciones del comportamiento de disolución ideal se deben a diferentes fuerzas moleculares B-B, B-C y C-C de diferentes tamaños y formas de las moléculas B y C, y estas desviaciones proveen información acerca de las interacciones intermoleculares de la disolución.

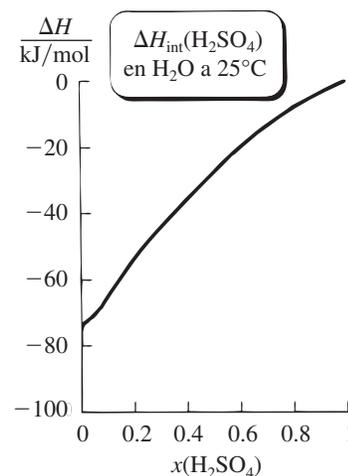
La definición molecular precedente de una disolución ideal no es aceptable en la termodinámica, que es una ciencia macroscópica. Para llegar a una definición termodinámica de una disolución ideal, se examinan datos de  $\Delta_{\text{mez}}G$ . Se encuentra que, cuando dos líquidos B y C cuyas moléculas se asemejan mucho y se mezclan con  $T$  y  $P$  constantes, los datos experimentales de  $\Delta_{\text{mez}}G$  (determinados a partir de mediciones de presión de vapor, sección 9.3) satisfacen la siguiente ecuación para todas las composiciones de la disolución:

$$\Delta_{\text{mez}}G = RT(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C) \quad \text{sol. ideal, } T, P \text{ const.} \quad (9.39)$$

donde  $n_B$ ,  $n_C$ ,  $x_B$  y  $x_C$  son los números de moles y las fracciones molares de B y C en la disolución y  $R$  es la constante de gas. Por ejemplo, los datos de  $\Delta_{\text{mez}}G$  para disoluciones de ciclopentano ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) más ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm según se comparan con los valores de disoluciones ideales  $\Delta_{\text{mez}}G^{\text{id}}$  calculados a partir de (9.39) son [M. B. Ewing y K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 395 (1974)]:

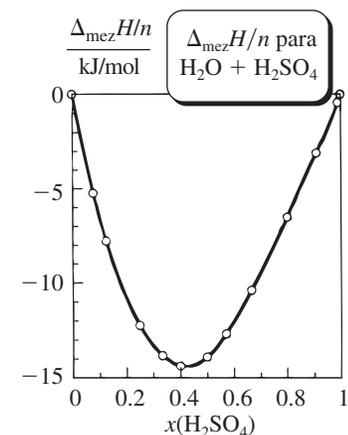
$x_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
$(\Delta_{\text{mez}}G/n)/(\text{J/mol})$	-807	-1242	-1517	-1672	-1722	-1672	-1242
$(\Delta_{\text{mez}}G^{\text{id}}/n)/(\text{J/mol})$	-806	-1240	-1514	-1668	-1718	-1668	-1240

donde  $n \equiv n_C + n_B$ . Para una disolución de  $\text{C}_6\text{H}_6$  más  $\text{C}_6\text{D}_6$  (donde  $\text{D} \equiv {}^2\text{H}$ ) con  $x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.5$ , los valores experimentales contra los de disolución ideal de  $\Delta_{\text{mez}}G$  en diversas temperaturas son [G. Jakli *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3177 (1978)]:



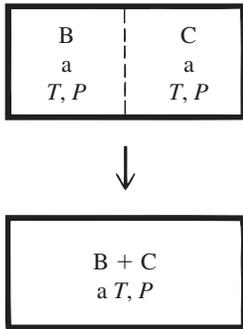
**Figura 9.12**

Calor integral de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm contra la fracción molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 9.13**

$\Delta_{\text{mez}}H/n$  para disoluciones de  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.



**Figura 9.14**

Mezcla de dos líquidos con  $T$  y  $P$  constantes.

$t$	10°C	25°C	50°C	80°C
$(\Delta_{\text{mez}}G/n)/(J/\text{mol})$	-1 631.2	-1 717.7	-1 861.8	-2 034.7
$(\Delta_{\text{mez}}G^{\text{id}}/n)/(J/\text{mol})$	-1 631.8	-1 718.3	-1 862.3	-2 035.2

Se puede mostrar por qué sería muy probable que (9.39) se cumpliera para disoluciones ideales. A partir de la definición molecular, es claro que la formación de una disolución ideal a partir de componentes con  $T$  y  $P$  constantes no se acompaña de ningún cambio de energía o volumen:  $\Delta_{\text{mez}}U = 0$  y  $\Delta_{\text{mez}}V = 0$ . Por tanto,  $\Delta_{\text{mez}}H = \Delta_{\text{mez}}U + P \Delta_{\text{mez}}V = 0$ .

¿Qué sucede con  $\Delta_{\text{mez}}S$ ?  $\Delta_{\text{mez}}S$  es  $\Delta S$  para el proceso de la figura 9.14. Se encontró en la sección 3.7 que, para un proceso en un sistema cerrado,  $\Delta S \equiv S_2 - S_1 = k \ln(p_2/p_1)$  [ecuación (3.53)], donde  $p_1$  y  $p_2$  son las probabilidades de los estados inicial y final, y  $k$  es la constante de Boltzmann. El estado inicial tiene todas las moléculas B en la porción izquierda del recipiente y todas las moléculas C en la porción derecha. El estado final tiene las moléculas B y C distribuidas de manera uniforme por todo el recipiente, sin cambio en  $T$  o  $P$ . La única diferencia entre los estados inicial y final está en la distribución espacial de las moléculas. Como las moléculas B y C no tienen diferencias en las interacciones intermoleculares ni en tamaños y formas, las moléculas B y C no tienen preferencia en cuanto a sus ubicaciones y se distribuirán al azar en el recipiente. Se desea el cociente de probabilidad  $p_2/p_1$  para la condición de distribución espacial aleatoria en el estado 2, con cada molécula sin preferencia en cuanto a las moléculas que son sus vecinas.

Podría calcularse  $p_1$  y  $p_2$  con la teoría de la probabilidad, pero esto es innecesario porque antes se trató con la misma situación de la distribución aleatoria de dos especies en un recipiente. Cuando dos gases ideales se mezclan con  $T$  y  $P$  constantes, hay una distribución aleatoria de las moléculas de B y C. Tanto para una mezcla de gases ideales como para una disolución ideal, la probabilidad de que cualquier molécula dada esté en la parte izquierda de la mezcla es igual a  $V_B^*/(V_B^* + V_C^*) = V_B^*/V$ , donde  $V_B^*$  y  $V_C^*$  son los volúmenes sin mezclar de B y C, y  $V$  es el volumen de la mezcla. Por tanto,  $p_1$  y  $p_2$  serán las mismas en una disolución ideal que en una mezcla de gases ideales, y  $\Delta_{\text{mez}}S$ , que es igual a  $k \ln(p_2/p_1)$ , será el mismo para disoluciones ideales y mezclas de gases ideales.

Para gases ideales, la ecuación (3.32) da

$$\Delta_{\text{mez}}S = -n_B R \ln(V_B^*/V) - n_C R \ln(V_C^*/V)$$

y esta ecuación da  $\Delta_{\text{mez}}S$  para disoluciones ideales. Como las moléculas de B y C tienen el mismo tamaño y las mismas fuerzas intermoleculares, B y C tienen iguales volúmenes molares:  $V_{m,B}^* = V_{m,C}^*$ . La sustitución de  $V_B^* = n_B V_{m,B}^*$ ,  $V_C^* = n_C V_{m,C}^* = n_C V_{m,B}^*$  y  $V = V_B^* + V_C^* = (n_B + n_C)V_{m,B}^*$  en la ecuación anterior de  $\Delta_{\text{mez}}S$  da  $\Delta_{\text{mez}}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$  para una solución ideal.

La sustitución de  $\Delta_{\text{mez}}H = 0$  y  $\Delta_{\text{mez}}S = -n_B R \ln x_B - n_C R \ln x_C$  en  $\Delta_{\text{mez}}G = \Delta_{\text{mez}}H - T \Delta_{\text{mez}}S$  produce entonces la ecuación (9.39) de  $\Delta_{\text{mez}}G$  observada experimentalmente para disoluciones ideales.

Puede parecer sorprendente que una ecuación como la (9.39), que se aplica a mezclas líquidas y mezclas sólidas ideales, contenga la constante universal de los gases  $R$ . Sin embargo,  $R$  es una constante mucho más fundamental que el mero límite de presión cero de  $PV/nT$  de un gas.  $R$  (en la forma  $R/N_A = k$ ) ocurre en la ecuación fundamental (3.52) de la entropía y en otras ecuaciones fundamentales de la mecánica estadística.

Como se advirtió en la sección 9.2, los potenciales químicos  $\mu_i$  en la solución son las propiedades termodinámicas clave, por lo que ahora se derivarán de  $\Delta_{\text{mez}}G$  de la ecuación (9.39). Se tiene  $\Delta_{\text{mez}}G = G - G^* = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^*$  [ecuación (9.32)]. En una disolución ideal,  $\Delta_{\text{mez}}G = RT \sum_i n_i \ln x_i$  [ecuación (9.39)]. Al igualar estas expresiones de  $\Delta_{\text{mez}}G$  se obtiene

$$\sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) \quad (9.40)$$

donde se usaron las identidades de sumatoria (1.50). La única manera de que se cumpla esta última ecuación en todos los valores  $n_i$  es si (véase en el problema 9.63 una deducción rigurosa)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{sol. ideal} \quad (9.41)$$

donde (como  $\Delta_{\text{mez}}G$  está en  $T$  y  $P$  constantes)  $\mu_i^*(T, P)$  es el potencial químico de la sustancia pura  $i$  en la temperatura  $T$  y la presión  $P$  de la disolución.

Se adoptará (9.41) como la definición termodinámica de una **disolución ideal**. Una disolución es ideal si el potencial químico de cada componente en la solución cumple (9.41) para todas las composiciones de la disolución y para un intervalo de  $T$  y  $P$ .

Del mismo modo que la ley del gas ideal  $PV = nRT$  se aproxima en el límite cuando la densidad del gas tiende a cero, la ley de la disolución ideal (9.41) se aproxima en el límite cuando los componentes de la disolución cada vez se asemejan más unos a los otros, pero sin llegar a ser idénticos.

La figura 9.15 grafica  $\mu_i$  contra  $x_i$  con  $T$  y  $P$  fijas para una disolución ideal, donde  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ . Cuando  $x_i \rightarrow 0$ ,  $\mu_i \rightarrow -\infty$ . Cuando  $x_i$  aumenta,  $\mu_i$  aumenta y alcanza el potencial químico  $\mu_i^*$  de la sustancia pura  $i$  en el límite  $x_i = 1$ . Recuerde el resultado general de que  $\mu_i$  de una sustancia en una fase debe aumentar cuando la fracción molar  $x_i$  de  $i$  aumente  $T$  y  $P$  constantes [ecuación (4.90)].

## Resumen

Los datos  $\Delta_{\text{mez}}G$  (como se encontraron a partir de mediciones de presión de vapor) y los argumentos de mecánica estadística muestran que, en disoluciones donde las moléculas de especies diferentes se asemejan unas a otras de manera muy cercana en tamaño, forma e interacciones moleculares, el potencial químico de cada especie está dado mediante  $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ ; este tipo de disolución recibe el nombre de disolución ideal.

## 9.6 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES IDEALES

La última sección se inició con la definición molecular de una disolución ideal y se llegó a la definición termodinámica (9.41). Esta sección recurre a los potenciales químicos (9.41) para deducir las propiedades termodinámicas de disoluciones ideales. Antes de hacerlo se definirán primero los estados estándar de los componentes de una disolución ideal.

### Estados estándar

Los estados estándar se definieron para sustancias puras en la sección 5.1, y para componentes de una mezcla de gases ideales, en la sección 6.1. El **estado estándar** del componente  $i$  de una disolución líquida se define como el líquido puro  $i$  en la temperatura  $T$  y presión  $P$  de la disolución. En disoluciones sólidas se usan sólidos puros. Se tiene  $\mu_i^{\circ} = \mu_i^*(T, P)$ , donde, como siempre, *el superíndice grado denota el estado normal, y el superíndice asterisco, una sustancia pura*. La definición de disolución ideal (9.41) es entonces

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad \text{sol. ideal} \quad (9.42)^*$$

$$\mu_i^{\circ} \equiv \mu_i^*(T, P) \quad \text{sol. ideal} \quad (9.43)^*$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$  presente con la fracción molar  $x_i$  en una disolución ideal con temperatura  $T$  y presión  $P$ , y  $\mu_i^*$  es el potencial químico de la sustancia pura  $i$  con la temperatura y presión de la disolución.

### Cantidades de mezcla

Si se conocen cantidades de mezcla como  $\Delta_{\text{mez}}G$ ,  $\Delta_{\text{mez}}V$  y  $\Delta_{\text{mez}}H$ , entonces se conocen los valores de  $G$ ,  $V$ ,  $H$ , etc., de la disolución relativos a los valores de los componentes puros. Todas las cantidades de mezcla se obtienen con facilidad a partir de los potenciales químicos (9.42).

Se tiene  $\Delta_{\text{mez}}G = G - G^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*)$  [ecuaciones (9.32) y (9.22)]. La ecuación (9.42) da  $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$ . Por tanto,

$$\Delta_{\text{mez}}G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad \text{sol. ideal, } T, P \text{ const.} \quad (9.44)$$

que es la misma que (9.39). Como  $0 < x_i < 1$ , se tiene que  $\ln x_i < 0$  y  $\Delta_{\text{mez}}G < 0$ , como debe ser en un proceso irreversible (espontáneo) con  $T$  y  $P$  constantes.

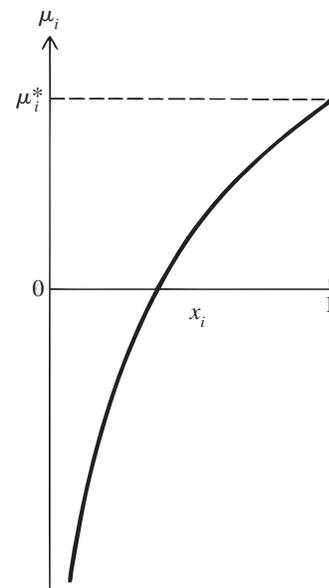


Figura 9.15

Potencial químico  $\mu_i$  de un componente de una disolución ideal graficado contra  $x_i$  con  $T$  y  $P$  fijos.

De acuerdo con (9.34),  $\Delta_{\text{mez}}V = (\partial\Delta_{\text{mez}}G/\partial P)_{T,n_i}$ . Pero la  $\Delta_{\text{mez}}G$  de la disolución ideal en (9.44) no depende de  $P$ . Por tanto,

$$\Delta_{\text{mez}}V = 0 \quad \text{sol. ideal, } T, P \text{ const.} \quad (9.45)$$

No hay cambio de volumen al formar una disolución ideal a partir de sus componentes con  $T$  y  $P$  constantes, como se esperaría de la definición molecular (sección 9.5).

De (9.35),  $\Delta_{\text{mez}}S = -(\partial\Delta_{\text{mez}}G/\partial T)_{P,n_i}$ . Al tomar  $\partial/\partial T$  de (9.44) se obtiene

$$\Delta_{\text{mez}}S = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad \text{sol. ideal, } T, P \text{ const.} \quad (9.46)$$

que es positivo.  $\Delta_{\text{mez}}S$  es la misma en disoluciones ideales que en gases ideales [ecuación (3.33)].

De  $\Delta_{\text{mez}}G = \Delta_{\text{mez}}H - T \Delta_{\text{mez}}S$ , y (9.44) y (9.46), se encuentra que

$$\Delta_{\text{mez}}H = 0 \quad \text{sol. ideal, } T, P \text{ const.} \quad (9.47)$$

No hay calor de mezcla en la formación de una disolución ideal con  $T$  y  $P$  constantes.

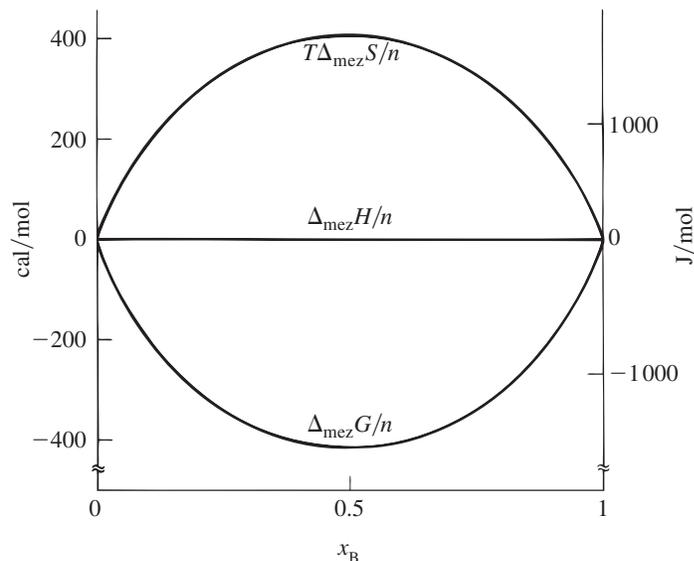
De  $\Delta_{\text{mez}}H = \Delta_{\text{mez}}U + P \Delta_{\text{mez}}V$  con  $P$  y  $T$  constantes, y las ecuaciones (9.45) y (9.47), se tiene  $\Delta_{\text{mez}}U = 0$  para formar una disolución ideal con  $T$  y  $P$  constantes, como se esperaría de la imagen molecular.

En la figura 9.16 se grafican  $\Delta_{\text{mez}}G/n$ ,  $\Delta_{\text{mez}}H/n$  y  $T \Delta_{\text{mez}}S/n$  para una disolución ideal de dos componentes contra la fracción molar B  $x_B$  a 25°C, donde  $n \equiv n_B + n_C$ .

### Presión de vapor

Si la presión aplicada en una disolución líquida ideal se reduce hasta que la disolución empieza a vaporizarse, se obtiene un sistema de disolución de dos fases en equilibrio con su vapor. Como se verá, las fracciones molares en la fase de vapor por lo general diferirán de la fase líquida. Sean  $x_1^v, x_2^v, \dots, x_i^v, \dots$  las fracciones molares en la fase de vapor en equilibrio en temperatura  $T$  con una disolución líquida ideal cuyas fracciones molares son  $x_1^l, x_2^l, \dots, x_i^l, \dots$  (figura 9.17). La presión de vapor es  $P$  y es igual a la suma de las presiones parciales de los gases:  $P = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots$ , donde  $P_i \equiv x_i^v P$  [ecuación (1.23)]. La presión del sistema es igual a la presión de vapor  $P$ . Se deducirá la ecuación de vapor de presión para una disolución ideal.

La condición para el equilibrio de fases entre la disolución ideal y su vapor es  $\mu_i^l = \mu_i^v$  [ecuación (4.88)] para cada sustancia  $i$ , donde  $\mu_i^l$  y  $\mu_i^v$  son los potenciales químicos de  $i$  en la disolución líquida y en el vapor, respectivamente. Se supondrá que el vapor es una mezcla de gases ideales, suposición muy adecuada para presiones bajas o moderadas, en las cuales suelen estudiarse las disoluciones. En una mezcla de gases ideales,  $\mu_i^v = \mu_i^{o,v} + RT \ln (P_i/P^o)$  [ecuación (6.4)], donde  $\mu_i^{o,v}$  es el potencial químico del gas ideal puro  $i$  en  $T$  y  $P^o \equiv 1$  bar, y  $P_i$  es la presión parcial de  $i$  en el vapor en equilibrio con la disolución. La sustitución de esta expresión



**Figura 9.16**

Cantidades de mezcla para una disolución ideal de dos componentes como función de la composición a 25°C.

para  $\mu_i^v$  y de  $\mu_i^l = \mu_i^{*l} + RT \ln x_i^l$  [ecuación (9.42)] para la disolución ideal  $\mu_i^l$  en la condición de equilibrio  $\mu_i^l = \mu_i^v$  produce

$$\begin{aligned} \mu_i^l &= \mu_i^v \\ \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln x_i^l &= \mu_i^{\text{ov}}(T) + RT \ln (P_i/P^\circ) \end{aligned} \quad (9.48)$$

Sea  $P_i^*$  la presión de vapor de líquido puro  $i$  con temperatura  $T$ . En el equilibrio entre el líquido puro  $i$  y su vapor, se tiene  $\mu_i^{*l}(T, P_i^*) = \mu_i^{\text{ov}}(T, P_i^*)$  o [ecuación (6.4)]

$$\mu_i^{*l}(T, P_i^*) = \mu_i^{\text{ov}}(T) + RT \ln (P_i^*/P^\circ) \quad (9.49)$$

La sustracción de (9.49) de (9.48) produce

$$\mu_i^{*l}(T, P) - \mu_i^{*l}(T, P_i^*) + RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*) \quad (9.50)$$

En líquidos,  $\mu_i^*$  (que es igual a  $G_{m,i}^*$ ) varía muy lentamente con la presión (sección 4.4), por lo que es una aproximación excelente tomar  $\mu_i^{*l}(T, P) = \mu_i^{*l}(T, P_i^*)$  (a menos que la presión sea muy alta). La ecuación (9.50) se simplifica entonces en  $RT \ln x_i^l = RT \ln (P_i/P_i^*)$ . Si  $\ln a = \ln b$ , entonces  $a = b$ . Por tanto,  $x_i^l = P_i/P_i^*$  y

$$P_i = x_i^l P_i^* \quad \text{sol. ideal, vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \quad (9.51)^*$$

En la **ley de Raoult** (9.51),  $P_i$  es la presión parcial de la sustancia  $i$  en el vapor en equilibrio con una disolución líquida ideal a temperatura  $T$ ,  $x_i^l$  es la fracción molar de  $i$  en la solución ideal, y  $P_i^*$  es la presión de vapor de líquido puro  $i$  a la misma temperatura  $T$  que la disolución. Advierta que cuando  $x_i^l$  en (9.51) tiende a 1,  $P_i$  tiende a  $P_i^*$ , como debe ser. Cuando aumenta  $x_i^l$ , también lo hacen tanto el potencial químico  $\mu_i^l$  (figura 9.15) como la presión de vapor parcial. Recuerde que  $\mu_i$  es una medida de la tendencia a escapar de  $i$  de una fase. Como  $P_i = x_i^v P$  [ecuación (1.23)], la ley de Raoult se escribe como

$$x_i^v P = x_i^l P_i^* \quad (9.52)$$

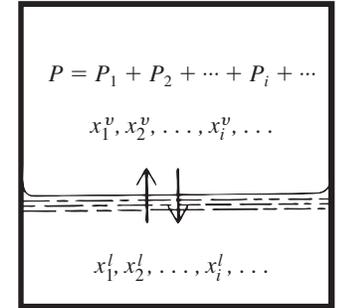
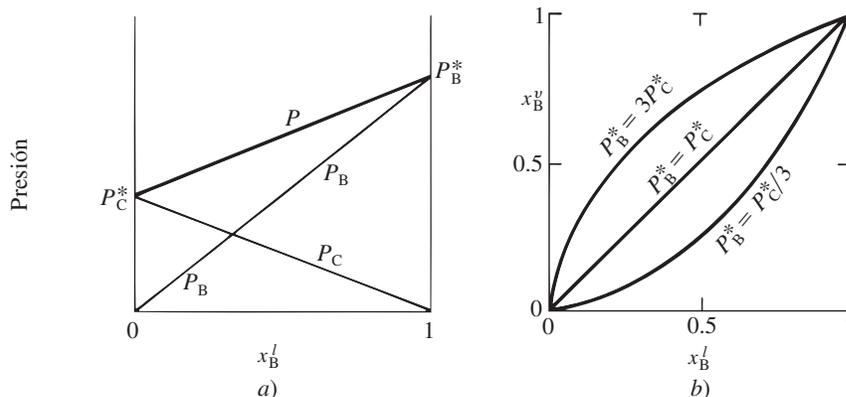
donde  $P$  es la presión de vapor (total) de la disolución ideal.

La presión de vapor  $P$  en equilibrio con una disolución ideal es la suma de las presiones parciales. En una disolución de dos componentes, la ley de Raoult da

$$P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l) P_C^* \quad (9.53)$$

$$P = (P_B^* - P_C^*) x_B^l + P_C^* \quad (9.54)$$

Con temperatura fija,  $P_B^*$  y  $P_C^*$  son constantes, y la presión de vapor de disolución ideal de dos componentes  $P$  varía de manera lineal con  $x_B^l$ . Para  $x_B^l = 0$  se tiene C pura, y  $P = P_C^*$ . Para  $x_B^l = 1$ , la disolución es B pura, y  $P = P_B^*$ . La figura 9.18a) muestra las presiones parciales  $P_B$  y  $P_C$  de la ley de Raoult [ecuación (9.51)] y la presión de vapor total  $P$  de una disolución ideal como función de la composición a  $T$  fija. Una disolución casi ideal, como benceno-tolueno, muestra una curva de presión de vapor que se apega mucho a la figura 9.18a). En la figura 9.18b) se grafica  $x_B^v$  contra  $x_B^l$  en una disolución ideal de dos componentes para los tres casos  $P_B^* = 3P_C^*$ ,  $P_B^* = P_C^*$  y  $P_B^* = P_C^*/3$ . Advierta que el vapor es más rico que el líquido en la componente más volátil. Por ejemplo, si  $P_B^* > P_C^*$ , entonces  $x_B^v > x_B^l$ . Las curvas se calculan a partir de las ecuaciones (9.52) y (9.54); véase el problema 9.40.



**Figura 9.17**

Disolución ideal en equilibrio con su vapor ( $v$ ).

**Figura 9.18**

a) Presiones parciales  $P_B$  y  $P_C$ , y presión de vapor (total)  $P = P_B + P_C$  sobre una disolución ideal como función de la composición con  $T$  fija.  
b) Fracción molar de fase vapor B contra  $x_B^l$  para una disolución ideal de B + C graficada para tres diferentes cocientes  $P_B^*/P_C^*$  de las presiones de vapor de los componentes puros.

Al deducir la ley de Raoult se ignoró el efecto de un cambio de presión en  $G_m^*$  de los componentes líquidos y se supusieron gases ideales. En las presiones de 0 a 1 atm, en las cuales suelen estudiarse las disoluciones, el efecto de los cambios de presión en  $G_m^*$  de líquidos es insignificante; el efecto de no idealidad del vapor, aunque pequeño, *no* suele ser insignificante y debe incluirse en un trabajo preciso. Véase la sección 10.10, V. Fried, *J. Chem. Educ.*, **45**, 720 (1968), y *McGlashan*, sección 16.7.

## EJEMPLO 9.6 La ley de Raoult

La presión de vapor de benceno es 74.7 torr a 20°C, y la presión de vapor de tolueno es 22.3 torr a 20°C. Una disolución de benceno y tolueno a 20°C tiene una presión de vapor de 46.0 torr. Encuentre la fracción molar de benceno en esta disolución y en el vapor arriba de esta disolución.

Las moléculas de benceno (*b*) y tolueno (*t*) se parecen mucho, por lo que es una buena aproximación suponer una disolución ideal y utilizar la ley de Raoult (9.51). La presión de vapor de la disolución es

$$46.0 \text{ torr} = P_b + P_t = x_b^l P_b^* + x_t^l P_t^* = x_b^l (74.7 \text{ torr}) + (1 - x_b^l)(22.3 \text{ torr})$$

Al resolver, se encuentra  $x_b^l = 0.452$ . La presión de vapor parcial del benceno es  $P_b = x_b^l P_b^* = 0.452(74.7 \text{ torr}) = 33.8 \text{ torr}$ . La fracción molar de la fase vapor del benceno es  $x_b^v = P_b/P = 33.8/46.0 = 0.735$  [ecuación (1.23)].

### Ejercicio

Una disolución a 20°C está compuesta de 1.50 moles de benceno y 3.50 moles de tolueno. Encuentre la presión y la fracción molar de benceno para el vapor en equilibrio de esta disolución. En este ejercicio y en el siguiente, emplee los datos del ejemplo anterior. (*Respuesta:* 38.0 torr, 0.589.)

### Ejercicio

El vapor en equilibrio con una cierta disolución de benceno y tolueno a 20°C tiene una fracción molar de benceno de 0.300. Encuentre la fracción molar de benceno en la disolución líquida y la presión de vapor de la disolución. (*Respuesta:* 0.113, 28.2 torr.)

En una disolución de dos componentes, los problemas de presión de vapor implican cuatro fracciones molares y cinco presiones. Se eliminan dos de las cuatro fracciones molares  $x_B^l$ ,  $x_C^l$ ,  $x_B^v$  y  $x_C^v$  con  $x_B^l + x_C^l = 1$  y  $x_B^v + x_C^v = 1$ . Las cinco presiones de vapor son las presiones de vapor  $P_B^*$  y  $P_C^*$  de los líquidos puros, la presión de vapor  $P$  de la disolución y las presiones parciales  $P_B$  y  $P_C$  en el vapor en equilibrio con la disolución. Las presiones satisfacen las relaciones  $P_B \equiv x_B^v P$  y  $P_C \equiv x_C^v P$  (de lo que se concluye que  $P_B + P_C = P$ ), y si la disolución es ideal, las presiones cumplen las ecuaciones de la ley de Raoult  $P_B = x_B^l P_B^*$  y  $P_C = x_C^l P_C^*$ . Se tienen siete incógnitas (las cinco presiones desconocidas y las dos fracciones molares independientes desconocidas) y cuatro ecuaciones independientes. Para resolver el problema se necesitan tres piezas de información; por ejemplo, los valores de  $P_B^*$ ,  $P_C^*$  y  $x_B^l$  (o  $P$  o  $x_B^v$ ).

### Propiedades molares parciales

Se deducen con facilidad expresiones molares parciales de una disolución ideal a partir de los potenciales químicos  $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$  con las ecuaciones (9.30), (9.31) y (9.28). Véase el problema 9.44.

### Mezclas de gases ideales

En esta sección se ha pensado en términos de disoluciones ideales líquidas y sólidas. Sin embargo, es claro que una mezcla de gases ideales cumple la definición molecular de una disolución ideal, pues la mezcla de gases ideales no produce cambios energéticos o estructurales. Además, se puede mostrar (problema 9.45) que los potenciales químicos en una mezcla de gases ideales pueden ponerse en la forma (9.41) para definir una disolución ideal. Una mezcla de gases ideales es una disolución ideal.

## 9.7 DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES

Una disolución ideal ocurre en el límite en el que las moléculas de diferentes especies son muy parecidas entre sí. Un tipo diferente de límite es donde la fracción molar del disolvente se aproxima a 1, por lo que todos los solutos están presentes en concentraciones muy bajas. Una solución de este tipo recibe el nombre de **disolución diluida ideal**. *En una disolución diluida ideal, las moléculas del soluto interactúan en esencia sólo con las moléculas del disolvente*, debido a la elevada dilución de los solutos.

Considere una disolución de este tipo muy diluida de no electrolitos. (En soluciones de electrolitos, las intensas fuerzas interiónicas dan interacciones soluto-soluto sustanciales incluso en disoluciones muy altas; en consecuencia, el modelo de disolución diluida ideal no es útil para disoluciones de electrolitos. Además, cada electrolito produce dos o más iones en disolución, y por ello el potencial químico  $\mu_i$  de un soluto de electrolito difiere en forma de  $\mu_i$  de un no electrolito, incluso en el límite de dilución infinita. Las disoluciones de electrolito se tratan en el capítulo 10.) Se denota con A el solvente y con  $i$  cualquiera de los solutos. La condición de alta dilución es que la fracción del disolvente  $x_A$  sea muy cercana a 1. Para una disolución muy diluida de este tipo, las moléculas del soluto están por lo general rodeadas sólo por moléculas del disolvente, por lo que todas las moléculas del soluto están en un ambiente en esencia uniforme; véase la figura 9.19.

Para llegar a una definición termodinámica de una disolución diluida idealmente, se usan datos de presión de vapor de disoluciones de no electrolitos muy diluidas para obtener una ecuación correspondiente a  $\Delta_{\text{dil}}G$ , el cambio en la energía de Gibbs que ocurre cuando una disolución diluida ideal se diluye mediante la adición de cierta cantidad del disolvente A. Después se deducen los potenciales químicos  $\mu_i$  y  $\mu_A$  en la disolución diluida ideal a partir de la ecuación de  $\Delta_{\text{dil}}G$  en la misma forma que se dedujeron los potenciales químicos (9.41) en una disolución ideal a partir de la ecuación  $\Delta_{\text{mez}}G$  (9.39). Los detalles de la deducción de  $\mu_i$  y  $\mu_A$  a partir de  $\Delta_{\text{dil}}G$  se dan en el problema 9.47. Se encuentra que

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \quad \text{soluto en sol. dil. ideal} \quad (9.55)$$

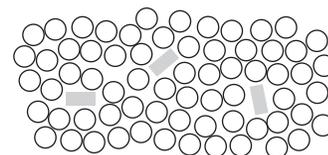
$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \quad \text{disolvente en sol. dil. ideal} \quad (9.56)$$

donde  $R$  es la constante de gas,  $f_i(T, P)$  es una función de  $T$  y  $P$ ,  $\mu_A^*(T, P) \equiv G_{\text{m,A}}^*(T, P)$  es el potencial químico del disolvente líquido puro A con las  $T$  y  $P$  de la disolución, y  $x_i$  y  $x_A$  son las fracciones molares del soluto  $i$  y del disolvente A en la disolución. Las deducciones de mecánica estadística de (9.55) y (9.56) se dan en E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford, 1952, sección 5.04; y A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 76 (1941). Las leyes de la termodinámica son generales y no indican formas explícitas de ecuaciones de estado o de potenciales químicos de sistemas específicos. Tal información debe obtenerse de argumentos moleculares (mecánica estadística) o de datos experimentales (como en el uso de  $PV = nRT$  para gases de baja densidad).

Se adopta como definición termodinámica: *Una disolución diluida ideal es aquella en la que los potenciales químicos del soluto y el disolvente están dados por (9.55) y (9.56) para un intervalo de composición con  $x_A$  cercano a 1 y para un intervalo de  $T$  y  $P$ .*

Conforme se diluye más una disolución real, los potenciales químicos se acercan cada vez más a (9.55) y (9.56). Qué tan diluida debe ser una disolución para considerarse diluida ideal depende de qué tan exactamente se deseen representar las propiedades termodinámicas de la disolución. Una primera aproximación para soluciones no electrolíticas es que  $z_i x_i$  debe ser menor que 0.1, donde  $z_i$  es el número promedio de vecinos contiguos en el soluto  $i$ . Para moléculas aproximadamente esféricas de soluto y disolvente de tamaño similar,  $z_i$  se acerca a 10. Para solutos con moléculas grandes (por ejemplo, polímeros),  $z_i$  puede ser mucho más grande. Una disolución de polímeros se vuelve diluida ideal con una fracción molar de soluto mucho más baja que una disolución no polimérica, pues se requieren diluciones mucho más elevadas para asegurar que una molécula de soluto de polímero esté, con una alta probabilidad, rodeada sólo por moléculas de disolvente.

Las disoluciones ideales y las disoluciones diluidas ideales son diferentes y no deben confundirse entre sí. Por desgracia, algunas personas utilizan ciertas ocasiones el término “disolución ideal” cuando se refieren a una disolución diluida ideal.



**Figura 9.19**

En una disolución diluida ideal, las moléculas de soluto (sombreadas) interactúan sólo con las moléculas de disolvente.

En las altas diluciones en las cuales se aplica (9.55), la fracción molar  $x_i$  es proporcional a la concentración molar  $c_i$  y a la molalidad  $m_i$  hasta un alto grado de aproximación (problema 9.8). Por tanto, (9.55) se escribe como  $\mu_i = RT \ln c_i + h_i(T, P)$  o como  $\mu_i = RT \ln m_i + k_i(T, P)$ , donde  $h_i$  y  $k_i$  son funciones relacionadas con  $f_i$ . Por tanto, pueden usarse molalidades o concentraciones molares en vez de fracciones molares al tratar con solutos en disoluciones diluidas ideales.

### Resumen

Los datos de  $\Delta_{\text{dil}}G$  (obtenidos a partir de mediciones de presión de vapor) y los argumentos de la mecánica estadística muestran que, en el límite de una alta dilución de una disolución ( $x_A$  cercana a 1), los potenciales químicos del soluto están dados por  $\mu_i = f_i(T, P) + RT \ln x_i$  y el potencial químico del disolvente es  $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$ . Ésta es una disolución diluida idealmente.

## 9.8 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES

Antes de deducir las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales a partir de los potenciales químicos (9.55) y (9.56), se definirán los estados estándar de las componentes de disoluciones diluidas ideales.

### Estados estándar

El **estado estándar del disolvente A** en una disolución diluida ideal se define como una sustancia pura A en la temperatura  $T$  y la presión  $P$  de la disolución. Por tanto, el potencial químico del estado estándar del disolvente es  $\mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P)$ , y (9.56) se escribe como  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$  para el disolvente.

Considere ahora los solutos. De (9.55) se tiene que  $\mu_i = f_i(T, P) + RT \ln x_i$ . El estado estándar del soluto  $i$  se define de manera que su potencial químico de estado estándar  $\mu_i^\circ$  sea igual a  $f_i(T, P)$ ;  $\mu_i^\circ \equiv f_i(T, P)$ . Esta definición de  $\mu_i^\circ$  produce

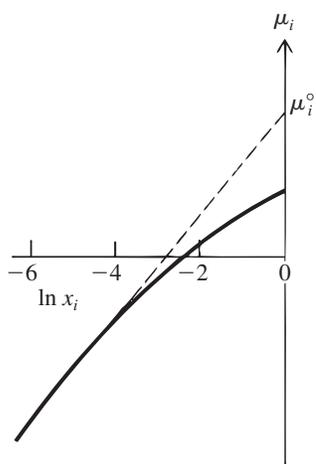
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad \text{soluto en sol. dil. ideal} \quad (9.57)$$

¿Qué elección del estado estándar del soluto está implicada al tomar  $\mu_i^\circ$  igual a  $f_i(T, P)$ ? Cuando  $x_i$  se vuelve 1 (9.57), el término log se anula y la ecuación da  $\mu_i$  (en  $x_i = 1$ ) como igual a  $\mu_i^\circ$ . Podría entonces pensarse que el estado estándar del soluto  $i$  es  $i$  pura en la temperatura y presión de la disolución. Esta suposición es *equivocada*. La relación de la disolución de dilución ideal (9.57) es válida *sólo* para dilución elevada (donde  $x_i$  es mucho menor que 1), y no se puede tomar de manera legítima el límite de esta relación cuando  $x_i$  tiende a 1.

Sin embargo, se podrá imaginar el caso *hipotético* en el cual  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  se cumpla para todos los valores de  $x_i$ . En este caso hipotético,  $\mu_i$  se volvería igual a  $\mu_i^\circ$  en el límite  $x_i \rightarrow 1$ . La elección del estado estándar del soluto usa esta situación hipotética. El **estado estándar para el soluto  $i$**  en una disolución diluida ideal se define como el estado ficticio en la temperatura y presión de la solución que surge al suponer que  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  se cumple para todos los valores de  $x_i$  y fijar  $x_i = 1$ . Este estado hipotético es una extrapolación de las propiedades del soluto  $i$  en la disolución muy diluida el límite  $x_i \rightarrow 1$ .

La línea continua en la figura 9.20 muestra  $\mu_i$  contra  $\ln x_i$  con  $T$  y  $P$  fijas para una disolución típica de no electrolitos. En altas diluciones ( $x_i < 0.01$  y  $\ln x_i < -4$ ), la disolución es en esencia diluida ideal y  $\mu_i$  varía en esencia de manera lineal con  $\ln x_i$  de acuerdo con  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ . Conforme  $\ln x_i$  aumenta arriba de  $-4$ , la disolución se desvía más y más del comportamiento de dilución ideal. La línea discontinua muestra el caso hipotético en el que el comportamiento de solución diluida ideal se cumple cuando  $x_i \rightarrow 1$  y  $\ln x_i \rightarrow 0$ . La ecuación de la línea discontinua es  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ . En la línea discontinua,  $\mu_i$  se vuelve igual a  $\mu_i^\circ$  cuando  $x_i$  alcanza 1. Así,  $\mu_i^\circ$  puede encontrarse extrapolando el comportamiento de alta dilución de la disolución a  $x_i = 1$ . Para un ejemplo real de lo anterior, vea el análisis de la figura 9.21.

Como las propiedades de  $i$  en la disolución diluida dependen en gran medida del disolvente (el cual proporciona el ambiente para las moléculas  $i$ ), el estado estándar ficticio de la disolución  $i$  depende de cuál sea el disolvente. Las propiedades del estado estándar también dependen de  $T$  y  $P$ , y  $\mu_i^\circ$  es una función de  $T$  y  $P$  pero no de las fracciones molares:  $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, P)$ . Se puede



**Figura 9.20**

Potencial químico  $\mu_i$  graficado contra  $\ln x_i$  para un soluto no electrolítico típico. La línea discontinua extrapola el comportamiento diluido ideal hasta el límite  $x_i \rightarrow 1$ .

escribir  $\mu_i^\circ = \mu_i^{\circ, A}(T, P)$  para indicar que el estado estándar del soluto depende del disolvente, pero no se hará a menos que se trabaje con disoluciones de  $i$  en dos disolventes diferentes.

El estado estándar ficticio del soluto  $i$  es un estado en el cual  $i$  es pura, pero en el que, por algunos medios mágicos, cada molécula  $i$  experimenta las mismas fuerzas intermoleculares que experimenta en la disolución diluida ideal, donde está rodeada por moléculas de disolvente.

En resumen, los potenciales químicos del soluto  $\mu_i$  y el potencial químico del disolvente  $\mu_A$  en una disolución diluida ideal son

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{para } i \neq A \quad \text{sol. dil. ideal} \quad (9.58)^*$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \quad \mu_A^\circ \equiv \mu_A^*(T, P) \quad \text{sol. dil. ideal} \quad (9.59)^*$$

en tanto  $x_A$  se aproxime a 1. El estado estándar del disolvente es líquido puro A en la temperatura y presión  $T$  y  $P$  de la disolución. El estado estándar del soluto  $i$  es el estado ficticio en  $T$  y  $P$  obtenidas al tomar el límite  $x_i \rightarrow 1$  mientras se finge que (9.58) se cumple para todas las concentraciones.

Aunque (9.58) y (9.59) se ven como (9.42) y (9.43) para una disolución ideal, las disoluciones diluidas ideales y las disoluciones ideales no son las mismas. Las ecuaciones (9.58) y (9.59) se cumplen sólo en altas diluciones, en tanto que (9.42) se cumple en todas las composiciones de la disolución. Además, el estado estándar de cada componente de una disolución ideal es el estado real del componente puro en  $T$  y  $P$  de la disolución, en tanto que el estado estándar de cada soluto en una disolución diluida ideal es ficticio.

Algunos autores eligen el estado estándar de los componentes de la disolución de modo que tengan una presión de 1 bar en vez de la presión de una disolución como aquí se ha hecho. Como  $\mu$  de sólidos y líquidos es insensible a los cambios de presión, esta diferencia de presión de los estados estándar es de poca importancia a menos que estén implicadas altas presiones.

### Presión de vapor

Sea  $P_i$  la presión parcial del soluto  $i$  en el vapor en equilibrio con una disolución diluida ideal en temperatura  $T$  y presión  $P$ , donde  $P$  es igual a la presión de vapor (total) arriba de la solución. El potencial químico  $\mu_i^l$  de  $i$  en la disolución está dado por (9.58). Se supondrá que el vapor es una mezcla de gases ideales, de modo que el potencial químico de  $i$  en el vapor ( $v$ ) es  $\mu_i^v = \mu_i^{\circ v}(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$  [ecuación (6.4)]. Al igualar  $\mu_i$  en la disolución a  $\mu_i^v$ , se tiene

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (9.60)$$

$$\mu_i^{\circ l} + RT \ln x_i^l = \mu_i^{\circ v} + RT \ln (P_i/P^\circ)$$

$$(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT = \ln (P_i/x_i^l P^\circ)$$

$$P_i/x_i^l P^\circ = \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \quad (9.61)$$

donde  $\exp z \equiv e^z$ . Como  $\mu_i^{\circ l}$  depende de  $T$  y  $P$ , y  $\mu_i^{\circ v}$  depende de  $T$ , el lado derecho de (9.61) es una función de  $T$  y  $P$ . Al definir  $K_i$  como

$$K_i(T, P) \equiv P^\circ \exp[(\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v})/RT] \quad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (9.62)$$

(9.61) se convierte en

$$P_i = K_i x_i^l \quad \text{solvente en sol. dil. ideal, vapor ideal} \quad (9.63)^*$$

La **ley de Henry** (9.63) establece que la presión parcial del vapor de soluto  $i$  sobre una solución diluida ideal es proporcional a la fracción molar de  $i$  en la disolución.

La **constante de la ley de Henry**  $K_i$  es constante respecto de variaciones en la composición de la disolución sobre el intervalo para el cual la disolución es diluida ideal.  $K_i$  tiene las dimensiones de presión. Como el potencial químico de estado estándar  $\mu_i^{\circ l}$  de soluto en la disolución depende de la naturaleza del disolvente (así como del soluto),  $K_i$  difiere para el mismo soluto en diferentes disolventes.

La dependencia de la presión de  $K_i$  surge de la dependencia de  $\mu_i^{\circ l}$  de la presión. Como se señaló antes, los potenciales químicos en fases condensadas varían sólo de manera lenta con la presión. En consecuencia,  $K_i$  depende sólo de manera débil de la presión, y dicha dependencia puede ignorarse, salvo en el caso de presiones muy elevadas. Se puede considerar entonces que

$K_i$  depende sólo de  $T$ . Esta aproximación corresponde a una aproximación similar realizada al derivar la ley de Raoult (9.51).

¿Que sucede con la presión de vapor del disolvente? La ecuación (9.59) para el potencial químico del disolvente  $\mu_A$  en una disolución diluida ideal es la misma que las ecuaciones (9.42) y (9.43) para el potencial químico de un componente de una disolución ideal. Por tanto, la misma deducción que dio la ley de Raoult (9.51) para la presión parcial de vapor de un componente de disolución ideal da la presión parcial de vapor del disolvente en una disolución diluida ideal

$$P_A = x_A^l P_A^* \quad \text{disolvente en sol. dil. ideal, vapor ideal} \quad (9.64)^*$$

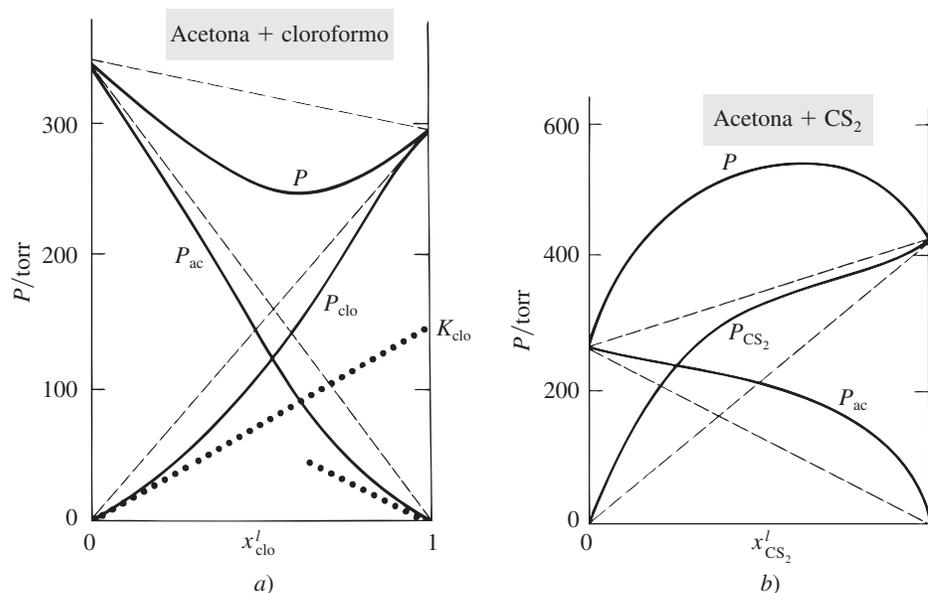
Desde luego, (9.64) y (9.63) se cumplen sólo para el intervalo de concentración de alta dilución.

*En una disolución diluida ideal, el disolvente cumple la ley de Raoult, y el soluto, la ley de Henry.*

En diluciones lo bastante altas, todas las disoluciones no electrolíticas se vuelven diluidas ideales. En disoluciones menos diluidas, la disolución ya no es diluida ideal y muestra desviaciones de las leyes de Raoult y Henry. En la figura 9.21 se muestran dos sistemas con grandes desviaciones.

Las líneas continuas en la figura 9.21a) muestran las presiones de vapor parcial y total observadas arriba de las disoluciones de acetona (ac) más cloroformo (clo) a 35°C. Las tres líneas discontinuas superiores muestran las presiones de vapor parcial y total que ocurrirían para una disolución ideal, donde ambas especies cumplen la ley de Raoult [figura 9.18a)]. En el límite  $x_{\text{clo}}^l \rightarrow 1$ , la disolución se vuelve diluida ideal con cloroformo como disolvente y acetona como soluto. Para  $x_{\text{clo}}^l \rightarrow 0$ , la disolución se vuelve diluida ideal con acetona como disolvente y cloroformo como soluto. En consecuencia, cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 1$ , la presión parcial de cloroformo observada se aproxima en gran medida a la línea de la ley de Raoult, en tanto que cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 0$ , la presión parcial de acetona observada se aproxima mucho a la línea de la ley de Raoult. Cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 1$ , la presión parcial de la acetona de soluto varía casi linealmente con la fracción molar (ley de Henry). Cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 0$ , la presión parcial del cloroformo del soluto varía de manera casi lineal con la fracción molar.

Las dos líneas punteadas inferiores muestran las líneas de la ley de Henry extrapoladas desde las pendientes límite observadas de  $P_{\text{clo}}$  cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 0$  y  $P_{\text{ac}}$  cerca de  $x_{\text{clo}}^l = 1$ . La línea punteada que empieza desde el origen es la línea de la ley de Henry para el cloroformo de soluto y se traza tangente a la curva de  $P_{\text{clo}}$  en  $x_{\text{clo}}^l = 0$ . Esta línea punteada grafica  $P_{\text{clo}}^{\text{id-dil}}$  contra  $x_{\text{clo}}^l$ , donde  $P_{\text{clo}}^{\text{id-dil}}$  es la presión de vapor parcial de cloroformo que la disolución tendría si fuera diluida ideal. La ecuación de esta línea punteada está dada por (9.63) como  $P_{\text{clo}}^{\text{id-dil}} = K_{\text{clo}} x_{\text{clo}}^l$ , de modo que en  $x_{\text{clo}}^l = 1$  se tiene  $P_{\text{clo}}^{\text{id-dil}} = K_{\text{clo}}$ . Por tanto, la intersección de la línea de la ley de Henry del cloroformo con la línea vertical del lado derecho  $x_{\text{clo}}^l = 1$  es igual a  $K_{\text{clo}}$ , la constante de la ley de Henry para el soluto del cloroformo en la acetona del disolvente. De la figura,  $K_{\text{clo}} = 145$  torr. La



**Figura 9.21**

Presiones de vapor parcial y total para a) disoluciones de acetona-cloroformo a 35°C; y b) disoluciones de acetona-CS<sub>2</sub> a 29°C.

constante de la ley de Henry  $K_{\text{clo}}$  para cloroformo en la acetona del disolvente es lo que la presión del vapor del cloroformo puro si el comportamiento de dilución ideal se cumpliera cuando  $x_{\text{clo}}^l \rightarrow 1$ . La presión de vapor real de cloroformo puro a 35°C es 293 torr [la intersección de las curvas  $P$  y  $P_{\text{clo}}$  con  $x_{\text{clo}}^l = 1$  en la figura 9.21a)]. De igual manera, la intersección de la línea de la ley de Henry de acetona con  $x_{\text{clo}}^l = 0$  da  $K_{\text{ac}}$ .

Una vez encontrada  $K_{\text{clo}}$  es posible usar  $K_i \equiv P^\circ \exp[(\mu_i^{\text{ol}} - \mu_i^{\text{ov}})/RT]$  [ecuación (9.62)] para determinar  $\mu_i^{\text{ol}}$  del cloroformo del soluto relativo a  $\mu_i^{\text{ov}}$  del vapor del cloroformo. A partir de  $K_{\text{clo}} = 145$  torr y  $P^\circ \equiv 1$  bar  $\approx 750$  torr, se encuentra que (problema 9.52)  $\mu_{\text{clo}}^{\text{ol}} - \mu_{\text{clo}}^{\text{ov}} = -4.21$  kJ/mol para cloroformo en acetona a 35°C. Si se conoce el valor convencional (sección 5.8) de  $\mu_{\text{clo}}^{\text{ov}}$ , entonces se conoce el valor convencional de  $\mu_{\text{clo}}^{\text{ol}}$  en la disolución.

En todas las composiciones, las presiones de vapor parcial y total en la figura 9.21a) están por debajo de las predichas por la ley de Raoult. Se dice que la disolución muestra *desviaciones negativas* de la ley de Raoult. El sistema acetona-CS<sub>2</sub> en la figura 9.21b) muestra *desviaciones positivas* de la ley de Raoult en todas las composiciones. En ciertos sistemas, un componente muestra una desviación positiva, en tanto que un segundo componente presenta una desviación negativa en la misma composición [M. L. McGlashan, *J. Chem. Educ.*, **40**, 516 (1963)].

### Solubilidad de gases en líquidos

Para los gases escasamente solubles en un líquido dado, la concentración de tales gases disueltos suele ser lo bastante baja para que la disolución sea aproximadamente diluida ideal, y se cumpla la ley de Henry (9.63). Por tanto,

$$x_i^l = K_i^{-1} P_i \quad P \text{ no muy alta} \quad (9.65)$$

donde  $x_i^l$  es la fracción molar del gas disuelto en la disolución en una temperatura dada y  $P_i$  es la presión parcial del gas  $i$  arriba de la disolución. La solubilidad del gas (medido como  $x_i^l$ ) es proporcional a  $P_i$  sobre la disolución, en tanto la disolución sea diluida ideal. En la figura 9.22 se grafica la fracción molar  $x_i^l$  de N<sub>2</sub> (y H<sub>2</sub>) disuelto en agua a 50°C contra la presión parcial de N<sub>2</sub> (o H<sub>2</sub>) sobre la disolución. Hasta 100 atm, la gráfica de N<sub>2</sub> cumple la ley de Henry  $x_i^l = K_i^{-1} P_i$  y es esencialmente lineal. Arriba de 100 atm, la gráfica de N<sub>2</sub> muestra desviaciones crecientes respecto de la línea de la ley de Henry (la línea punteada) debido a la dependencia de  $K_i$  de la presión y a las desviaciones del gas del comportamiento de gas ideal. H<sub>2</sub> cumple la ley de Henry hasta 200 atm.

En las bajas concentraciones de soluto para las cuales se cumple la ley de Henry, la molalidad de soluto  $m_i$  y la concentración molar  $c_i$  son cada una en esencia proporcionales a su fracción molar  $x_i$  (problema 9.8). Por tanto, pueden usarse molalidades o concentraciones en vez de fracciones molares en la ley de Henry:  $P_i = K_{i,m} m_i$  o  $P_i = K_{i,c} c_i$ , donde  $K_{i,m}$  y  $K_{i,c}$  son constantes relacionadas con  $K_i$  en (9.65).

Algunos valores de  $K_i$  para gases en agua y en benceno a 25°C son

$i$	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	Ar	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
$K_{i,\text{H}_2\text{O}}/\text{kbar}$	71.7	86.4	44.1	58.8	40.3	40.4	30.3
$K_{i,\text{C}_6\text{H}_6}/\text{kbar}$	3.93	2.27	1.24	1.52	1.15	0.49	0.068

De (9.65), cuanto más grande el valor de  $K_i$ , más pequeña la solubilidad del gas. Advierta que la solubilidad de estos gases es mayor en benceno que en agua.

La solubilidad de la mayoría de los gases (y líquidos) no polares en agua pasa por un mínimo cuando  $T$  crece. La figura 9.23 grafica  $K_i$  a 1 bar para varios gases en agua en función de  $T$ . El máximo en  $K_i$  corresponde a un mínimo en solubilidad, pues la solubilidad es proporcional a  $K_i^{-1}$ . También se grafican  $K_i^{-1}$  para O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en agua en función de  $T$ . Las solubilidades se incrementan en gran medida al aproximarse a la temperatura crítica de 374°C del agua.

La ley de Henry no puede aplicarse a una solución de HCl acuosa diluida. Incluso en el límite de dilución infinita,  $\mu_i$  de un electrolito fuerte, como HCl(ac), no tiene la forma  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  utilizada al deducir la ley de Henry. Véase el problema 10.71 para este caso.

### Cantidades molares parciales

Las propiedades molares parciales de los componentes de una disolución diluida ideal se deducen a partir de sus potenciales químicos. Véanse los problemas 9.55 a 9.57.

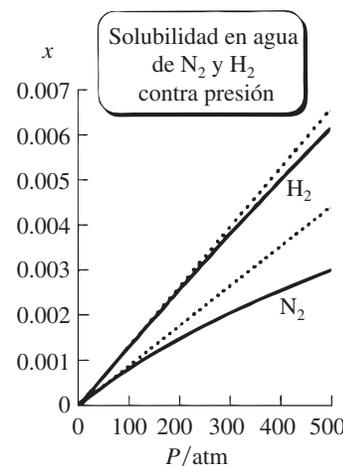
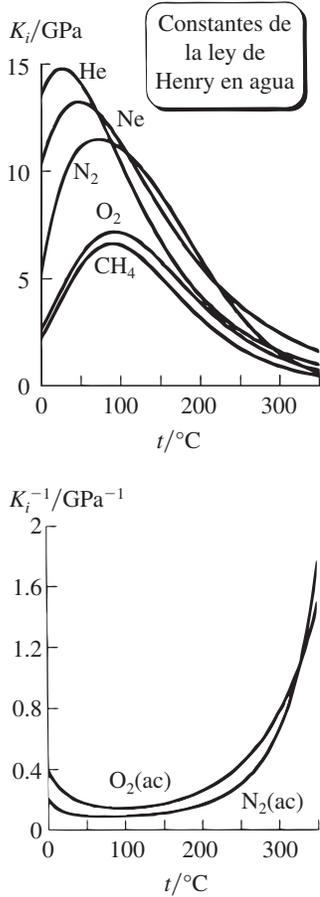


Figura 9.22

Solubilidades en fracciones molares de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en agua a 50°C contra presión parcial de gas. Las líneas punteadas son las de la ley de Henry.



**Figura 9.23**

Constante  $K_i$  de la ley de Henry (a 1 bar) para diversos gases en agua graficada contra  $T$  (figura superior), y  $1/K_i$  para  $O_2$  y  $N_2$  en agua contra  $T$ .

## Equilibrio químico

Para una reacción química en una disolución diluida ideal, se puede sustituir  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  en la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  para deducir una constante de equilibrio de fracción molar  $K_x \equiv \prod_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$ , donde  $x_{i,eq}$  es la fracción molar de equilibrio de la especie  $i$ ; véanse los detalles en el problema 9.59.

Para la mayor parte de equilibrios en disoluciones acuosas, algunas de las especies reactivas son iones, lo cual hace que la aproximación de la disolución diluida sea deficiente. En el capítulo 11 se consideran los equilibrios iónicos.

## 9.9 RESUMEN

El volumen de una disolución está dado por  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ , donde el volumen molar parcial del componente  $i$  en la disolución está definido por  $\bar{V}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ . Se cumplen ecuaciones similares para otras propiedades extensivas de la disolución (por ejemplo,  $U, H, S, G, C_p$ ). Las propiedades molares parciales  $\bar{G}_i$  ( $\equiv \mu_i$ ),  $\bar{H}_i$ ,  $\bar{S}_i$  y  $\bar{V}_i$  cumplen relaciones análogas a las relaciones entre las propiedades molares correspondientes  $G, H, S$  y  $V$  de sustancias puras. Los potenciales químicos  $\mu_i$  son las propiedades termodinámicas clave de una disolución.

El cambio de volumen  $\Delta_{mez} V$  para formar una disolución de volumen  $V$  a partir de sus componentes puras con  $T$  y  $P$  constantes es  $\Delta_{mez} V \equiv V - V^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{m,i}^*)$ . Las cantidades de mezcla  $\Delta_{mez} G$ ,  $\Delta_{mez} H$ ,  $\Delta_{mez} S$  y  $\Delta_{mez} V$  cumplen relaciones análogas a las relaciones entre las propiedades correspondientes de sustancias puras [ecuaciones (9.33) a (9.35)].

Una disolución ideal es aquella en la cual las moléculas de cada especie son tan semejantes entre sí que las moléculas de una especie sustituyen moléculas de otra especie sin cambiar la estructura espacial de la disolución o la energía de interacción intermolecular. La definición termodinámica de una disolución ideal es una disolución en la que el potencial químico de cada especie está dado por  $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$  para todas las composiciones y un intervalo de  $T$  y  $P$ . El estado estándar de un componente de una disolución ideal es la sustancia pura en  $T$  y  $P$  de la disolución. En una disolución ideal,  $\Delta_{mez} H = 0$ ,  $\Delta_{mez} V = 0$  y  $\Delta_{mez} S$  es la misma que para una mezcla de gases ideales. Al igualar los potenciales líquidos de  $i$  en la disolución y en el vapor (asumiendo comportamiento ideal), se encuentran las presiones parciales en el vapor en equilibrio con una disolución ideal como  $P_i = x_i^l P_i^*$  (ley de Raoult).

Una disolución diluida ideal es aquella tan diluida que las moléculas de soluto interactúan en esencia sólo con las moléculas de disolvente (definición molecular). En una disolución diluida ideal, los potenciales químicos del soluto son  $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$  y el potencial químico de disolvente es  $\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$  en un pequeño intervalo de composiciones de  $x_A$  cercana a 1 (definición termodinámica). En una disolución diluida ideal, el estado estándar del soluto es el estado ficticio en  $T$  y  $P$  de la disolución en el que el soluto es puro, pero sus moléculas experimentan las mismas fuerzas intermoleculares que experimentan cuando están rodeadas por moléculas de disolvente en la disolución diluida ideal. El estado estándar de disolvente es  $A$  pura en la  $T$  y  $P$  de la disolución. Las presiones parciales de soluto y disolvente en el vapor en equilibrio con una disolución diluida ideal están dadas por la ley de Henry  $P_i = K_i x_i^l$  y por la ley de Raoult  $P_A = x_A^l P_A^*$ , respectivamente.

Se usan los siguientes superíndices en este capítulo:  $^\circ \equiv$  estado estándar,  $^* \equiv$  sustancia pura,  $^\infty \equiv$  dilución infinita.

Algunos cálculos importantes vistos en este capítulo son:

- Cálculo de las fracciones molares, molalidades y concentraciones molares de una disolución.
- Cálculo del volumen de una disolución a partir de sus volúmenes molares parciales con  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$  y cálculos similares para otras propiedades extensivas.
- Determinación de los volúmenes molares parciales relativos a los volúmenes molares de los componentes puros ( $\bar{V}_i - V_{m,i}^*$ ) con la ordenada al origen de una recta tangente a la curva  $\Delta_{mez} V/n$ , y la determinación similar de otras propiedades molares parciales.
- Cálculo de las cantidades de mezcla en disoluciones ideales.
- Cálculo de las presiones parciales de vapor de disoluciones ideales con la ley de Raoult  $P_i = x_i^l P_i^*$ .
- Cálculo de las presiones parciales de vapor de disoluciones diluidas ideales con las leyes de Raoult y Henry  $P_A = x_A^l P_A^*$  y  $P_i = K_i x_i^l$ .
- Uso de presiones de vapor de disolución diluida para encontrar la constante  $K_i$  de la ley de Henry.
- Uso de la ley de Henry para encontrar solubilidades de gases en líquidos.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

McGlashan, seccs. 2.7 a 2.11, caps. 16, 18; de Heer, caps. 25 y 26; Denbigh, ses. 2.13 y 2.14, cap. 8; Prigogine y Defay, caps. 20 y 21.

Cantidades de mezcla: C. P. Hicks en *Specialist Periodical Report, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society, Londres, 1978, cap. 9; *Landolt-Börnstein*, New Series, Group IV, vol. 2.

Presiones de vapor y composiciones de vapor de soluciones: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, parte 2a, pp. 336-711, y vol. IV, parte 4b, pp. 1-120; *Landolt-Börnstein*, New Series, Group IV, vol. 3; M. Hirata *et al.*, *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier, 1975.

Solubilidad de gases en líquidos: *Landolt-Börnstein*, vol. II, parte 2b, y vol. IV, partes 4c1 y 4c2.

## PROBLEMAS

## Sección 9.1

9.1 Dé las unidades del SI de cada una de estas cantidades de composición de una disolución: a)  $c_i$ ; b)  $m_i$  (molalidad); y c)  $x_i$ .

9.2 ¿Cuál de las tres cantidades del problema 9.1 cambian si  $T$  cambia? ¿Si  $P$  cambia?

9.3 Calcule el número de moles del soluto HCl en cada una de las siguientes disoluciones acuosas. a) 145 mL de una disolución con molalidad de HCl de 0.800 mol/dm<sup>3</sup>; b) 145 g de una disolución de HCl al 10.0% en peso; y c) 145 g de una disolución cuya molalidad en HCl es 4.85 mol/kg.

9.4 En una disolución acuosa de CH<sub>3</sub>OH con 30.00% de CH<sub>3</sub>OH en peso, la molalidad de CH<sub>3</sub>OH a 20°C y 1 atm es 8.911 mol/dm<sup>3</sup>. a) Encuentre la densidad de la disolución a 20°C y 1 atm. b) Encuentre la molalidad de CH<sub>3</sub>OH. c) Determine la concentración de masa de CH<sub>3</sub>OH.

9.5 Encuentre la molalidad y la fracción molar de NH<sub>3</sub> en una disolución acuosa de NH<sub>3</sub> con 0.800% de NH<sub>3</sub> en peso.

9.6 Cuando se disuelven 2.296 moles de CsCl en 450 mL de agua y la disolución resultante se diluye hasta un volumen de 1.0000 L a 20°C y 1 atm, la disolución final tiene una densidad de 1.2885 g/cm<sup>3</sup>. Encuentre la molalidad de CsCl en la disolución final.

9.7 La densidad de una disolución de KI(ac) con molalidad de 1.506 mol/kg es 1.1659 g/cm<sup>3</sup> a 20°C y 1 atm. Determine la molalidad de KI.

9.8 Demuestre que en una disolución muy diluida de densidad  $\rho$  con fracción molar de disolvente cercana a 1, las concentraciones molares y molalidades de los solutos son  $c_i \approx \rho x_i/M_A$  y  $m_i \approx x_i/M_A$  y que  $c_i \approx \rho m_i$ .

9.9 Muestre que  $m_B = (1000n_B/n_A M_{r,A})$  mol/kg, donde  $m_B$  es la molalidad del soluto B y  $M_{r,A}$  es el peso molecular (masa molecular relativa) del disolvente.

## Sección 9.2

9.10 ¿Verdadero o falso? a)  $\bar{V}_i \equiv (\partial V_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ . b) El volumen de una disolución en  $T$  y  $P$  es igual a la suma de los volúmenes de sus componentes puros en  $T$  y  $P$ . c)  $\bar{V}_i$  en una disolución debe ser igual a  $V_{m,i}^*$ . d) Las unidades SI de  $\bar{V}_i$  son m<sup>3</sup>/mol. e) Si se tira al desagüe la mitad de una disolución, los volúmenes molares parciales en el resto de la disolución son iguales a los de la disolución original. f) El volumen de una disolución no puede ser menor que el volumen del disolvente puro para preparar la disolución. g)  $\bar{H}_i \equiv (\partial H_i/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ . h)  $\mu_i$  es una cantidad molar parcial. i) En una disolución de agua más etanol, cada una de las cantidades  $\bar{V}_i$ ,  $\bar{S}_i$  y  $\bar{G}_i$  es una función de  $T$ ,  $P$  y  $x_{H_2O}$  y no otras variables.

9.11 A 25°C y 1 atm, una disolución de 0.5000 mol/kg de NaCl en agua tiene  $\bar{V}_{NaCl} = 18.63$  cm<sup>3</sup>/mol y  $\bar{V}_{H_2O} = 18.062$  cm<sup>3</sup>/mol. Encuentre el volumen a 25°C y 1 atm de una disolución preparada al disolver 0.5000 mol de NaCl en 1 000.0 g de agua.

9.12 En una disolución acuosa de 0.1000 mol/kg NaCl a 25°C y 1 atm,  $\bar{C}_{P,H_2O} = 17.992$  cal/(mol K) y  $\bar{C}_{P,NaCl} = -17.00$ . Determine  $C_p$  de 1 000.0 g de tal disolución. Advierta que esta cantidad de disolución *no* contiene 0.1000 mol de NaCl.

9.13 A 25°C y 1 atm, una disolución de 72.061 g de H<sub>2</sub>O y 192.252 g de CH<sub>3</sub>OH tiene un volumen de 307.09 cm<sup>3</sup>. En esta disolución,  $\bar{V}_{H_2O} = 16.488$  cm<sup>3</sup>/mol. Encuentre  $\bar{V}_{CH_3OH}$  en esta disolución.

9.14 La densidad de una disolución de metanol-agua con 12% de metanol en peso es 0.97942 g/cm<sup>3</sup> a 15°C y 1 atm. Para una disolución con 13% en peso de metanol, la densidad es 0.97799 g/cm<sup>3</sup> a estas  $T$  y  $P$ . Como el cambio en la composición de la disolución es pequeño se puede estimar  $\bar{V}_A$  por medio de

$$\bar{V}_A \equiv (\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B} \approx (\Delta V/\Delta n_A)_{T,P,n_B}$$

Calcule  $\bar{V}(CH_3OH)$  para una disolución de metanol-agua a 15°C y 1 atm con 12½% de CH<sub>3</sub>OH en peso. Después calcule  $\bar{V}(H_2O)$  para esta disolución.

9.15 Con la figura 9.3 determine a) la molalidad a la cual  $\bar{V}_{MgSO_4} = 0$ ; b) el volumen molar parcial de MgSO<sub>4</sub>(ac) en el límite de una disolución diluida infinitamente; c)  $\bar{V}$  de MgSO<sub>4</sub> y  $\bar{V}$  de H<sub>2</sub>O en una solución de 0.05 mol/kg de MgSO<sub>4</sub>(ac).

9.16 En una dilución infinita, los iones de un electrolito están infinitamente alejados y no interactúan entre sí. Por tanto,  $\bar{V}_i^\infty$  de un electrolito fuerte en solución es la suma de los valores  $\bar{V}^\infty$  para los iones. Algunos valores de  $\bar{V}_i^\infty$  en disoluciones acuosas a 25°C y 1 atm son 16.6 cm<sup>3</sup>/mol para NaCl, 38.0 cm<sup>3</sup>/mol para KNO<sub>3</sub> y 27.8 cm<sup>3</sup>/mol para NaNO<sub>3</sub>. a) Encuentre  $\bar{V}_i^\infty$  para KCl en agua a 25°C y 1 atm. b) Determine  $(\partial \mu_i/\partial P)_{T,n_j}^\infty$  para KCl en agua a 25°C.

9.17 Demuestre que la energía interna de una fase satisface  $U = -PV + TS + \sum_i n_i \mu_i$ . La demostración es muy breve.

9.18 Escriba la ecuación de definición para la energía de Helmholtz molar parcial de una sustancia  $i$  en una disolución e indique de manera extensa lo que representa cada símbolo en su definición.

9.19 Demuestre que  $\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$ .

9.20 a) Con  $G = \sum_i n_i \mu_i$ ,  $\mu_i = \mu_i^c + RT \ln(P_i/P^c)$  [ecuaciones (9.23) y (6.4)] y la ecuación (4.65) aplicada a un gas puro  $i$  demuestre que  $G$  de una mezcla de gases ideales en  $T$  está dada por  $G = \sum_i G_i^*(T, P_i, n_i)$ , donde  $P_i$  y  $n_i$  son la presión parcial y el número de moles del gas  $i$  en

la mezcla, y  $G_i^*$  es la energía de Gibbs de  $n_i$  moles de gas puro  $i$  a temperatura  $T$  y presión  $P_i$ . (Este resultado se mencionó en la sección 6.1.)  
**b)** Con  $(\partial G/\partial T)_{P,n_i} = -S$  y el resultado de **a)** muestre que en una mezcla de gases ideales  $S = \sum_i S_i^*(T, P_i, n_i)$ .  
**c)** Con  $G = H - TS$  demuestre que una mezcla de gases ideales  $H = \sum_i H_i^*(T, n_i)$ .  
**d)** Muestre que en una mezcla de gases ideales  $C_p = \sum_i C_{p,i}^*(T, n_i)$  y  $U = \sum_i U_i^*(T, n_i)$ .  
**e)** Encuentre  $C_p$  a 25°C y 500 torr de una mezcla de 0.100 mol de  $O_2(g)$  y 0.300 mol de  $CO_2(g)$ , con datos del apéndice. Indique cualquier suposición que realice.

### Sección 9.3

**9.21** Verifique (9.35) para  $(\partial \Delta_{mez} G/\partial T)_{P,n_i}$ .

### Sección 9.4

**9.22** Con la figura 9.9 calcule el volumen a 20°C y 1 atm de una disolución formada a partir de 20.0 g de  $H_2O$  y 45.0 g de  $C_2H_5OH$ .

**9.23** Encuentre, con la figura 9.8, los volúmenes molares parciales en la fracción molar de 0.400 de etanol.

**9.24** Las densidades de  $H_2O$  y  $CH_3OH$  a 25°C y 1 atm son 0.99705 y 0.78706 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Para disoluciones de estos dos compuestos a 25°C y 1 atm, los datos de  $\Delta_{mez} V/n$  contra  $x_{H_2O}$  son:

$(\Delta_{mez} V/n)/(cm^3/mol)$	-0.34	-0.60	-0.80
$x_{H_2O}$	0.1	0.2	0.3
$(\Delta_{mez} V/n)/(cm^3/mol)$	-0.94 <sub>5</sub>	-1.01	-0.98
$x_{H_2O}$	0.4	0.5	0.6
$(\Delta_{mez} V/n)/(cm^3/mol)$	-0.85	-0.61 <sub>5</sub>	-0.31
$x_{H_2O}$	0.7	0.8	0.9

Con el método de la ordenada de origen (figura 9.8) encuentre los volúmenes molares parciales en valores de  $x_{H_2O}$  de **a)** 0; **b)** 0.4, y **c)** 0.6.

**9.25** Sea  $V$  el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25°C y 1 atm que contiene 1 000 g de agua y  $n_B$  moles de NaCl. Se observa que las siguientes fórmulas empíricas reproducen con exactitud los datos experimentales:

$$V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2 \quad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

$$a = 1002.96 \text{ cm}^3, \quad b = 16.6253 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$c = 1.7738 \text{ cm}^3/\text{mol}^{3/2}, \quad k = 0.1194 \text{ cm}^3/\text{mol}^2$$

**a)** Demuestre que el volumen molar parcial de NaCl  $\bar{V}_B$  es

$$\bar{V}_B = b + (3c/2)n_B^{1/2} + 2kn_B \quad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

**b)** Encuentre  $\bar{V}_{NaCl}$  para una disolución con molalidad de NaCl  $m_B = 1.0000 \text{ mol/kg}$ . **c)** Muestre, con (9.16), que el volumen molar parcial de agua en la disolución es

$$\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - \frac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2) \quad \text{para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

**d)** Demuestre que los resultados de **a)** y **c)** pueden escribirse como

$$\bar{V}_B = b + (3c/2)(m_B \text{ kg})^{1/2} + 2km_B \text{ kg}$$

$$\bar{V}_A = (M_A/1000 \text{ g})(a - \frac{1}{2}cm_B^{3/2} \text{ kg}^{3/2} - km_B^2 \text{ kg}^2)$$

Como  $\bar{V}_A$ ,  $\bar{V}_B$  y  $m_B$  son todas cantidades intensivas, no se necesita especificar  $n_A$  en estas ecuaciones. **e)** Determine  $\bar{V}_{H_2O}$  de una disolución con  $m_B = 1.0000 \text{ mol/kg}$ . **f)** Determine  $\bar{V}_{NaCl}^\infty$ .

**9.26** Pruebe la validez del método de la ordenada de origen (figura 9.7) para determinar los volúmenes molares parciales en una di-

solución de dos componentes como sigue. (Todas las ecuaciones de este problema son con  $T$  y  $P$  constantes.) **a)** Sea  $z \equiv \Delta_{mez} V/n$ , donde  $n = n_A + n_B$ . Verifique que  $V = (n_A + n_B)z + n_A V_{m,A}^* + n_B V_{m,B}^*$ . **b)** Tome  $(\partial/\partial n_A)_{n_B}$  de la ecuación en **a)** para demostrar que  $\bar{V}_A = n(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + z + V_{m,A}^*$ . **c)** Con  $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B}$  [ecuación (1.35)] y el resultado de **b)** demuestre que  $dz/dx_B = (V_{m,A}^* - \bar{V}_A + z)/x_B$ . Además, explique por qué puede omitirse el subíndice  $n_B$  de  $(\partial z/\partial x_B)_{n_B}$ . Sea  $y = mx_B + b$  la ecuación de la regla tangente a la curva  $z$  contra  $x_B$  en el punto con  $x_B = x'_B$  y  $z = z'$ , y sean  $\bar{V}'_A$  y  $\bar{V}'_B$  los volúmenes molares parciales en  $x'_B$ . Recuerde que, para la línea recta  $y = mx_B + b$ , la pendiente es  $m$  y la ordenada de origen en  $x_B = 0$  es  $b$ . La pendiente  $m$  está dada por el resultado de **c)** como  $m = (V_{m,A}^* - \bar{V}'_A + z')/x'_B$ . Asimismo, como la recta tangente pasa por el punto  $(x'_B, z')$ , se tiene  $z' = mx'_B + b = (V_{m,A}^* - \bar{V}'_A + z') + b$ . Por tanto,  $b = \bar{V}'_A - V_{m,A}^*$ , que es lo que se quería demostrar. **d)** Verifique que la ordenada de origen de la recta tangente en  $x_B = 1$  da  $\bar{V}'_B - V_{m,B}^*$ .

**9.27** Con la figura 9.13 encuentre los calores diferenciales de una disolución de  $H_2SO_4$  y de  $H_2O$  en  $x_{H_2SO_4} = 0.4$  y  $x_{H_2SO_4} = 0.333$ .

**9.28** Demuestre que, en una disolución de dos componentes,  $\Delta H_{dif,B} = (\partial \Delta_{mez} H/\partial n_B)_{T,P,n_A}$ .

**9.29** Las tablas NBS (sección 5.9) dan a 25°C  $\Delta_f H_{NaCl(s)}^\circ = -411.153 \text{ kJ/mol}$  y los siguientes datos de  $\Delta_f H^\circ$  aparentes en kJ/mol para disoluciones de NaCl acuosas a 25°C.

$n_{H_2O}/n_{NaCl}$	9	15	25	50
$\Delta_f H_{NaCl(ac)}^\circ$	-409.279	-408.806	-408.137	-407.442

El valor de  $-409.279 \text{ kJ/mol}$  como la entalpía de formación aparente de 1 mol de NaCl en 9 mol de  $H_2O$  significa que cuando 1 mol de NaCl(s) se disuelve en 9 moles de  $H_2O(l)$  a 25°C y 1 bar, el cambio de entalpía es

$$-409.279 \text{ kJ/mol} - (-411.153 \text{ kJ/mol}) = 1.874 \text{ kJ/mol}$$

Calcule y grafique  $\Delta_{mez} H/n$  contra  $x_{NaCl}$  y use el método de la ordenada al origen para determinar  $\bar{H}_{NaCl} - H_{m,NaCl}^* + \bar{H}_{H_2O} - H_{m,H_2O}^*$  a  $x_{NaCl} = 0.05$ , donde  $H_{m,NaCl}^*$  es para NaCl sólido.

**9.30** Vea datos aparentes de  $\Delta_f H^\circ$  (explicación en el problema 9.29) de disoluciones HCl en las tablas termodinámicas NBS y encuentre  $\Delta H_{dif}$  para HCl y para  $H_2O$  a  $x_{HCl} = 0.30$ ,  $T = 298 \text{ K}$  y  $P = 1 \text{ bar}$ .

**9.31** Demuestre que para disolución de dos componentes de B y C,

$$\Delta_{mez} H = n_B \Delta H_{dif,B} = n_C \Delta H_{dif,C}$$

### Sección 9.5

**9.32** ¿Verdadero o falso? **a)** Las interacciones intermoleculares son insignificantes en una disolución ideal. **b)** Si B es una componente de una disolución ideal,  $\mu_B$  no puede ser mayor que  $\mu_B^\ddagger$ . **c)** Si B es una componente de una disolución,  $\mu_B$  no puede ser mayor que  $\mu_B^\ddagger$ . **d)** Una disolución de agua más etanol es casi ideal.

**9.33** ¿Una mezcla de líquidos de los dos isómeros ópticos de CHF-ClBr sería una disolución ideal? Explique.

### Sección 9.6

**9.34** ¿Verdadero o falso? **a)** Con  $T$  y  $P$  constantes,  $\Delta_{mez} G$  debe ser negativa para una disolución ideal. **b)** Con  $T$  y  $P$  constantes,  $\Delta_{mez} G$  debe ser negativa para toda disolución. **c)** Con  $T$  y  $P$  constantes,  $\Delta_{mez} S = \Delta_{mez} H/T$  para una disolución ideal. **d)** Para el equilibrio entre una disolución y su vapor,  $\mu$  de la disolución debe ser igual a  $\mu$  del vapor. **e)** Para el equilibrio entre una disolución ideal y un vapor ideal,  $x_B^l$  debe ser igual a  $x_B^v$ . **f)** En una disolución ideal, el volumen molar par-

cial de un componente es igual al volumen molar de la sustancia pura. (Véase el problema 9.44.)

**9.35** Enuncie las dos aproximaciones que se hicieron cuando se dedujo la ley de Raoult a partir de los potenciales químicos de disolución ideal.

**9.36** Encuentre  $\Delta_{\text{mez}}G$ ,  $\Delta_{\text{mez}}V$ ,  $\Delta_{\text{mez}}S$  y  $\Delta_{\text{mez}}H$  para la mezcla de 100.0 g de benceno con 100.0 g de tolueno a 20°C y 1 atm. Suponga una disolución ideal.

**9.37** El benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) y el tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) forman disoluciones casi ideales. A 20°C la presión de vapor del benceno es 74.7 torr, y la del tolueno es 22.3 torr. a) Determine las presiones de vapor parciales en equilibrio sobre una disolución a 20°C de 100.0 g de benceno más 100.0 g de tolueno. b) Encuentre las fracciones molares en la fase de vapor que están en equilibrio con la disolución de la parte a).

**9.38** A 100°C las presiones de vapor del hexano y octano son 1 836 y 354 torr, respectivamente. Cierta mezcla de líquido de estos dos compuestos tiene una presión de vapor de 666 torr a 100°C. Encuentre las fracciones molares en las mezclas de líquido y en la fase de vapor. Suponga disolución ideal.

**9.39** Una disolución de hexano y heptano a 30°C con 0.305 de fracción molar de hexano tiene una presión de vapor de 95.0 torr y una fracción molar de hexano fase vapor de 0.555. Encuentre las presiones de vapor de hexano y heptano puros a 30°C. Indique cualquier aproximación que realice.

**9.40** a) Con la ley de Raoult muestre que en una disolución ideal de B y C, la fracción molar B en la fase de vapor en equilibrio con la disolución es

$$x_B^v = \frac{x_B^l P_B^*/P_C^*}{1 + x_B^l (P_B^*/P_C^* - 1)}$$

b) A 20°C la presión de vapor de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) es 74.7 torr y la de tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) es 22.3 torr. Para disoluciones de benceno más tolueno (supuestas ideales) en equilibrio con vapor a 20°C, grafique  $x_B^v$  contra  $x_B^l$  para benceno. Repita para tolueno.

**9.41** A 20°C y 1 atm, la densidad del benceno es 0.8790 g/cm<sup>3</sup> y la del tolueno es 0.8668 g/cm<sup>3</sup>. Encuentre la densidad de una disolución de 33.33 g de benceno y 33.33 g de tolueno a 20°C y 1 atm. Suponga una disolución ideal.

**9.42** a) Demuestre que  $\Delta_{\text{mez}}C_P = 0$  para una disolución ideal. b) A 25°C y 1 atm,  $C_{P,m} = 136 \text{ J}/(\text{mol K})$  para benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) y  $C_{P,m} = 156 \text{ J}/(\text{mol K})$  para tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ). Determine  $C_P$  de una disolución de 100.0 g de benceno y 100.0 g de tolueno a 25°C y 1 atm. Suponga una disolución ideal.

**9.43** Trace tangentes a la curva  $\Delta_{\text{mez}}G/n$  de la figura 9.16 para encontrar  $\mu_A - \mu_A^*$  y  $\mu_B - \mu_B^*$  a  $x_B = 0.50$  y a  $x_B = 0.25$ . Compare sus resultados con los calculados a partir de  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ .

**9.44** A partir de la ecuación (9.42) para los potenciales químicos, deduzca las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un componente de una disolución ideal:

$$\bar{S}_i = S_{m,i}^* - R \ln x_i, \quad \bar{V}_i = V_{m,i}^*, \quad \bar{H}_i = H_{m,i}^*$$

Estos resultados son consistentes con  $\Delta_{\text{mez}}V = 0$  y  $\Delta_{\text{mez}}H = 0$ .

**9.45** Considere una mezcla de gases ideales en  $T$  y  $P$ ; demuestre que para la componente  $i$ ,  $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ . Por tanto, una mezcla de gases ideales es una disolución ideal. Desde luego, una disolución ideal no es necesariamente una mezcla de gas ideal. Note también

la elección diferente de estado estándar para un componente de disolución ideal y un componente de mezcla de gases ideales.

**9.46** Sean las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , cada una compuesta por los líquidos 1 y 2, en equilibrio entre sí. Muestre que si las sustancias 1 y 2 forman disoluciones ideales, entonces  $x_1^\alpha = x_1^\beta$  y  $x_2^\alpha = x_2^\beta$ . Por tanto, las dos fases tienen la misma composición y son en realidad una fase. En consecuencia, los líquidos que forman disoluciones ideales pueden mezclarse en todas proporciones.

## Sección 9.7

**9.47** Considere el proceso de dilución con  $T$  y  $P$  constantes de añadir  $n_{A,2} - n_{A,1}$  moles del disolvente A a una disolución diluida ideal (solución 1) que contiene  $n_i$  moles de soluto  $i$  y  $n_{A,1}$  moles de A para dar una disolución diluida ideal de  $n_i$  moles de  $i$  y  $n_{A,2}$  de moles de A. Los datos de presión de vapor experimental para disoluciones muy diluidas muestran que  $\Delta G$  para este proceso está dada por

$$\Delta G = n_i RT (\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) + RT (n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1}) \quad (9.66)$$

donde  $x_{i,2}$ ,  $x_{i,1}$ ,  $x_{A,2}$  y  $x_{A,1}$  son las fracciones molares final e inicial del soluto y el disolvente en la disolución. a) Con la ecuación (9.23) muestre que en este proceso

$$\Delta G = n_i (\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) + n_{A,2} \mu_{A,2} - n_{A,1} \mu_{A,1} - (n_{A,2} - n_{A,1}) \mu_A^* \quad (9.67)$$

donde  $\mu_{i,2}$ ,  $\mu_{i,1}$ ,  $\mu_A$  y  $\mu_{A,1}$  son los potenciales químicos final e inicial del soluto y el disolvente en la disolución. La comparación del coeficiente de  $n_i$  en (9.67) con el de (9.66) da

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT (\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) \quad T, P \text{ const.} \quad (9.68)$$

La única manera de que se cumpla (9.68) es si

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \quad (9.69)$$

donde  $f_i(T, P)$  es una función de  $T$  y  $P$ , la cual se cancela en  $\mu_{i,2} - \mu_{i,1}$  con  $T$  y  $P$  constantes. b) Con las ecuaciones (9.66) a (9.68) demuestre que

$$n_{A,2} \mu_{A,2} - n_{A,1} \mu_{A,1} = n_{A,2} (\mu_A^* + RT \ln x_{A,2}) - n_{A,1} (\mu_A^* + RT \ln x_{A,1}) \quad T, P \text{ const.} \quad (9.70)$$

La única forma de que se cumpla (9.70) es si

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (9.71)$$

## Sección 9.8

**9.48** Una disolución de etanol (et) y cloroformo (clo) a 45°C con  $x_{\text{et}} = 0.9900$  tiene una presión de vapor de 177.95 torr. En esta alta dilución de cloroformo, la disolución puede suponerse esencialmente diluida ideal. La presión de vapor de etanol puro a 45°C es 172.76 torr. a) Encuentre las presiones parciales de los gases en equilibrio con la disolución. b) Determine las fracciones molares en la fase de vapor. c) Encuentre la constante de la ley de Henry para cloroformo en etanol a 45°C. d) Prediga la presión de vapor y las fracciones molares de fase vapor a 45°C para una disolución de cloroformo-etanol con  $x_{\text{et}} = 0.9800$ . Compare con los valores experimentales  $P = 183.38$  torr y  $x_{\text{et}}^v = 0.9242$ .

**9.49** El vapor en equilibrio con una disolución de etanol (et) y cloroformo (clo) a 45°C con  $x_{\text{clo}}^l = 0.9900$  tiene una presión de 438.59 torr y tiene  $x_{\text{clo}}^v = 0.9794$ . Puede suponerse que la disolución es en esencia diluida ideal. a) Encuentre las presiones parciales de la fase de vapor. b)

Calcule la presión de vapor de cloroformo puro a 45°C. c) Determine la constante de la ley de Henry para etanol en cloroformo a 45°C.

**9.50** Con la figura 9.21 encuentre a) la presión de vapor de CS<sub>2</sub> a 29°C; b)  $x_{\text{clo}}^v$  en el vapor en equilibrio con una disolución a 35°C de acetona-cloroformo con  $x_{\text{clo}}^l = 0.40$ . (La escala horizontal es lineal.)

**9.51** A partir de la figura 9.21b), estime  $K_i$  para acetona en CS<sub>2</sub> y para CS<sub>2</sub> en acetona a 29°C.

**9.52** Con la definición (9.62) de  $K_i$  y  $K_{\text{clo}} = 145$  torr [figura 9.21a)] encuentre  $\mu_{\text{clo}}^l - \mu_{\text{clo}}^v$  para cloroformo en acetona a 35°C.

**9.53** A 20°C, 0.164 mg de H<sub>2</sub> se disuelve en 100.0 g de agua cuando la presión de H<sub>2</sub> sobre el agua es de 1.000 atm. a) Encuentre la constante de la ley de Henry para H<sub>2</sub> en agua a 20°C. b) Encuentre la masa de H<sub>2</sub> que se disolverá en 100.0 g de agua a 20°C cuando la presión de H<sub>2</sub> sea de 10.00 atm. Ignore la variación de presión en  $K_i$ .

**9.54** El aire está compuesto en fracción molar por 21% de O<sub>2</sub> y 78% de N<sub>2</sub>. Encuentre las masas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> disueltas en 100.0 g de agua a 20°C que están en equilibrio con aire a 760 torr. Para disoluciones acuosas a 20°C,  $K_{\text{O}_2} = 2.95 \times 10^7$  torr y  $K_{\text{N}_2} = 5.75 \times 10^7$  torr.

**9.55** Explique por qué las propiedades molares parciales del disolvente A en una disolución diluida ideal cumplen las mismas ecuaciones que para las componentes de una disolución ideal. De acuerdo con el problema 9.44, se tiene para el disolvente en una disolución diluida ideal

$$\bar{S}_A = S_{m,A}^* - R \ln x_A, \quad \bar{V}_A = V_{m,A}^*, \quad \bar{H}_A = H_{m,A}^*$$

**9.56** a) Con la ecuación (9.31) demuestre que  $\bar{V}_i = \bar{V}_i^\circ$  para un soluto en una disolución diluida ideal. Explique por qué  $\bar{V}_i^\circ$  es independiente de la concentración en el intervalo diluido ideal y por qué  $\bar{V}_i^\circ = \bar{V}_i^\infty$ . b) Con la figura 9.8 encuentre  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^\infty$  en una disolución de agua-etanol a 20°C y 1 atm.

**9.57** Deduzca las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un soluto en una disolución diluida ideal

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R \ln x_i, \quad \bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ = \bar{H}_i^\infty$$

**9.58** Demuestre que para una disolución diluida ideal

$$\Delta_{\text{mez}}V = \sum_{i \neq A} n_i (\bar{V}_i^\circ - V_{m,i}^*), \quad \Delta_{\text{mez}}H = \sum_{i \neq A} n_i (\bar{H}_i^\circ - H_{m,i}^*)$$

**9.59** Sustituya  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  en la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  para deducir  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_x$  en una disolución diluida ideal, donde  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  y  $K_x \equiv \prod_i (x_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$ .

**9.60** La definición (9.62) de la constante de la ley de Henry  $K_i$  muestra que si se conoce  $K_i$  en un disolvente A, es posible encontrar  $\mu_i^{\circ l} - \mu_i^{\circ v} = \bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$ , el cambio en la energía de Gibbs molar parcial de estado normal del gas  $i$  cuando éste se disuelve en el líquido A. Si se conoce  $K_i$  como función de  $T$  se puede encontrar  $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$  con la ecuación (9.72) del problema 9.61. Al conocer  $\bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$  y  $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$ , se puede encontrar  $\bar{S}_i^{\circ l} - \bar{S}_i^{\circ v}$ . a) Para O<sub>2</sub> en agua,  $K_i = 2.95 \times 10^7$  torr a 20°C y  $K_i = 3.52 \times 10^7$  torr a 30°C. ¿La solubilidad de O<sub>2</sub> en agua aumenta o disminuye de 20°C a 30°C? b) Con (9.72) estime  $\bar{H}_i^{\circ l} - \bar{H}_i^{\circ v}$  para O<sub>2</sub> en agua en el intervalo de 20°C a 30°C. c) Con los datos de la sección 9.8 encuentre  $\bar{G}_i^{\circ l} - \bar{G}_i^{\circ v}$  para O<sub>2</sub> en agua a 25°C. d) Estime  $\bar{S}_i^{\circ l} - \bar{S}_i^{\circ v}$  para O<sub>2</sub> en agua a 25°C.

**9.61** Demuestre que las variaciones de temperatura y presión de la constante de la ley de Henry son

$$\left( \frac{\partial \ln K_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^{\circ v} - \bar{H}_i^{\circ l}}{RT^2} = \frac{\bar{H}_i^\infty - \bar{H}_i^{\circ l}}{RT^2} \quad (9.72)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i^{\circ l}}{RT} = \frac{\bar{V}_i^{\circ l}}{RT} \quad (9.73)$$

## General

**9.62** Los puntos de ebullición normal del benceno y el tolueno son 80.1°C y 110.6°C, respectivamente. Ambos líquidos obedecen la regla de Trouton. Para una disolución líquida de benceno-tolueno a 120°C con  $x_{\text{C}_6\text{H}_6}^l = 0.68$ , estime la presión de vapor y  $x_{\text{C}_6\text{H}_6}^v$ . Indique cualquier aproximación que realice. (Los valores experimentales son 2.38 atm y 0.79.)

**9.63** Deduzca (9.41) para los potenciales químicos en una disolución ideal tomando  $(\partial/\partial n_C)_{T,P,n_B}$  de la ecuación de  $\Delta_{\text{mez}}G$  (9.39), observando que  $\Delta_{\text{mez}}G = G - G^* = G - n_B \mu_B^* - n_C \mu_C^*$ .

**9.64** El proceso de la figura 9.6 permite el cálculo de  $\Delta_{\text{mez}}G$ . a) Encuentre expresiones para  $\Delta G$  de cada paso en la figura 9.6, suponiendo que todos los gases son ideales. Para encontrar  $\Delta G_4$  use un resultado enunciado al final de la sección 6.1 y deducido en el problema 9.20. b) Explique por qué  $\Delta G_1$  y  $\Delta G_6$  son muy pequeños a menos que  $P$  sea muy alta. c) Demuestre que si  $\Delta G_1$  y  $\Delta G_6$  se suponen insignificantes, entonces

$$\Delta_{\text{mez}}G = n_A RT \ln (P_A/P_A^*) + n_B RT \ln (P_B/P_B^*) \quad (9.74)$$

d) Verifique que si se cumple la ley de Raoult, (9.74) se reduce a la ecuación de  $\Delta_{\text{mez}}G$  de una disolución ideal.

**9.65** Para disoluciones de etanol(et)-cloroformo(clo) a 45°C, las presiones de vapor y las fracciones molares de etanol fase vapor como función de la composición de la disolución son [G. Scatchard y C. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938)]:

$x_{\text{et}}$	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000
$x_{\text{et}}^v$	0.1552	0.2126	0.2862	0.4640
$P/\text{torr}$	454.53	435.19	391.04	298.18

A 45°C,  $P_{\text{et}}^* = 172.76$  torr y  $P_{\text{clo}}^* = 433.54$  torr. Con la ecuación (9.74) del problema 9.64 calcule y grafique  $\Delta_{\text{mez}}G/(n_A + n_B)$ .

**9.66** Una disolución *simple* de dos componentes es una para la cual  $\Delta_{\text{mez}}G$

$$= n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B + (n_A + n_B) x_A x_B W(T, P)$$

con  $T$  y  $P$  constantes, donde  $W(T, P)$  es una función de  $T$  y  $P$ . La mecánica estadística indica que cuando las moléculas de A y B son casi esféricas y tienen tamaños similares, la disolución será aproximadamente simple. Para una disolución simple, a) encuentre expresiones para  $\Delta_{\text{mez}}H$ ,  $\Delta_{\text{mez}}S$  y  $\Delta_{\text{mez}}V$ ; b) demuestre que  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + W_{\text{B}}^2$ , con una ecuación similar para  $\mu_B$ ; y c) encuentre expresiones para las presiones parciales de vapor  $P_A$  y  $P_B$ , suponiendo vapor ideal.

**9.67** Demuestre que muy abajo del punto crítico, la presión de vapor  $P_i$  del líquido puro  $i$  está dada por  $P_i = P^\circ \exp(-\Delta_{\text{vap}}G^\circ/RT)$ , donde  $P^\circ \equiv 1$  bar y  $\Delta_{\text{vap}}G^\circ$  es la energía de vaporización de Gibbs estándar. Indique cualquier aproximación que realice.

**9.68** Indique si cada una de las siguientes ecuaciones se aplica a ninguna disolución, a todas las disoluciones, sólo a disoluciones ideales, sólo a disoluciones diluidas ideales, o a disoluciones ideales como diluidas ideales. a)  $G = \sum_i n_i \mu_i$ ; b)  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$  para todos los componentes; c)  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  para todos los componentes; d)  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ ; e)  $V = \sum_i n_i V_{m,i}^*$ ; f)  $P_i = x_i P_i^*$  para todos los componentes; g)  $\Delta_{\text{mez}}H = 0$ , y h)  $\Delta_{\text{mez}}G = 0$ .

**9.69** Para cada componente de cada una de las siguientes disoluciones líquidas, indique si cumplen de manera aproximada la ley de

Raoult, la ley de Henry o ninguna de ellas: a)  $x_{\text{CCl}_4} = 0.5$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.5$ ; b)  $x_{\text{CCl}_4} = 0.99$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.01$ ; c)  $x_{\text{CCl}_4} = 0.01$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.99$ ; d)  $x_{\text{CCl}_4} = 0.4$ ,  $x_{\text{SiCl}_4} = 0.6$ .

**9.70** ¿Verdadero o falso? a)  $\Delta_{\text{mez}}G$  con  $T$  y  $P$  constantes debe ser negativo. b)  $\Delta_{\text{mez}}S$  con  $T$  y  $P$  constantes debe ser positivo. c) Las interacciones intermoleculares son insignificantes en una disolución ideal. d)

Las interacciones soluto-soluto son insignificantes en una disolución diluida ideal. e) El estado estándar del soluto en una disolución diluida ideal es el estado de dilución infinita con la  $T$  y  $P$  de la disolución. f) Cuando 30.0 mL de una disolución de 15.0% en peso de  $\text{HCl}(ac)$  se agregan a 50.0 mL de disolución con 15.0% en peso de  $\text{HCl}(ac)$  con  $T$  y  $P$  constantes, el volumen final debe ser de 80.0 mL.

## PROBLEMAS DE REPASO

**R9.1** En un diagrama de fase de  $P$  contra  $T$  de una sustancia pura, ¿cuántos grados de libertad hay a) en el punto triple de sólido-líquido-vapor?, b) ¿a lo largo de la línea de equilibrio sólido-vapor?, c) ¿y en la región líquida?

**R9.2** Para un gas que obedece la ecuación de estado de virial truncada  $V_m = RT/P + B(T)$ , encuentre la expresión de  $\Delta G_m$  para un cambio de presión isotérmico de  $P_1$  a  $P_2$ .

**R9.3** La presión de vapor de metano líquido es 0.57 bar a 105.0 K y 0.74 bar a 108.0 K. Determine  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  para metano en este intervalo de temperatura. Encuentre el punto de ebullición normal del metano. Indique todas las aproximaciones que realice.

**R9.4** ¿Verdadero o falso? a) En una disolución ideal no hay interacciones intermoleculares. b)  $\Delta_{\text{mez}}G$  (con  $T$  y  $P$  constantes) debe ser negativo cuando se forma una disolución a partir de dos líquidos puros. c)  $\Delta_{\text{mez}}S$  (con  $T$  y  $P$  constantes) debe ser negativo cuando se forma una disolución a partir de dos líquidos puros. d) En presiones por debajo de la presión del punto triple sólido-líquido-vapor de una sustancia pura, no puede existir un líquido estable. e) La línea de equilibrio de sólido-vapor en el diagrama de fase de  $P$  contra  $T$  de una sustancia pura empieza en el origen ( $P = 0$ ,  $T = 0$ ). e) Si los líquidos B y C forman una solución ideal y si  $P_B^* = P_C^*$  a temperatura  $T$ , entonces el vapor en equilibrio con la disolución líquida de B y C en  $T$  debe tener la misma composición que la disolución líquida.

**R9.5** a) Enuncie la definición molecular de una disolución ideal. b) Enuncie la definición termodinámica de una disolución ideal. c) Enuncie la definición molecular de una disolución diluida ideal. d) Enuncie la definición termodinámica de una disolución diluida ideal.

**R9.6** Una disolución ideal de líquidos B y F con  $x_B^l = 0.400$  a 25°C tiene una presión de vapor de 139 torr y una composición de vapor de

$x_B^v = 0.650$ . Encuentre las presiones de vapor de B pura y de F pura a 25°C.

**R9.7** Para cada uno de los componentes de cada una de las siguientes disoluciones, indique si cumplen de manera aproximada con la ley de Raoult, la ley de Henry o ninguna de ellas. a) 0.30 mol de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  más 0.70 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . b) 2.50 moles de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  más 0.01 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . c) 0.30 moles de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$  más 0.85 moles de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ .

**R9.8** a) Demuestre que  $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$ . b) Demuestre que  $(\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_i} = \bar{V}_i$ .

**R9.9** Con la ecuación en el problema R9.8b deduzca la expresión de  $\bar{V}_i$  de un componente de una mezcla de gases ideales.

**R9.10** Para cada uno de los siguiente sistemas, encuentre el número de grados de libertad y proporcione una elección razonable de las variables intensivas independientes. a) Una disolución líquida de benceno y hexano en equilibrio con su vapor. b) Una mezcla en equilibrio de  $\text{N}_2(g)$ ,  $\text{H}_2(g)$  y  $\text{NH}_3(g)$  donde todo el  $\text{N}_2(g)$  y  $\text{H}_2(g)$  vienen de la disociación de  $\text{NH}_3(g)$ . c) Una disolución acuosa del ácido débil HF.

**R9.11** El cambio de la presión del aire con la altura está dado por la ecuación aproximada (14.71), donde  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ,  $P_0 = 760 \text{ torr}$  y  $M = 29 \text{ g/mol}$ . Un montañista encuentra que la temperatura del agua en ebullición es 90.0°C. ¿Cuál es la altura del montañista? Use los datos del problema 2.49.

**R9.12** Los volúmenes de disoluciones a 25°C y 1 bar que contienen 1 000 g de A y  $n_B$  moles de B están dados por  $V = a + bn_B + cn_B^2 + en_B^3$ , donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $e$  son constantes. Encuentre expresiones para  $\bar{V}_B$  y  $\bar{V}_A$  en disoluciones de B y A a 25°C y 1 bar.

**R9.13** Encuentre la presión a la cual el punto de ebullición de hielo es -0.80°C. Emplee los datos del problema 2.49. Indique todas las aproximaciones que realice.



# Soluciones no ideales

Mediante argumentos moleculares y datos experimentales se obtuvieron expresiones para los potenciales químicos  $\mu_i$  en mezcla de gases ideales (capítulo 6) y en soluciones ideales diluidas e idealmente diluidas (capítulo 9). Todas las propiedades termodinámicas vienen de estos potenciales químicos. Por ejemplo, se dedujeron las condiciones de equilibrio químico para gases ideales y soluciones idealmente diluidas (las constantes de equilibrio  $K_p^\circ$  y  $K_x$ ), las condiciones para equilibrio de fase entre una solución ideal diluida ideal o idealmente diluida y su vapor (ley de Raoult, ley de Henry), y las diferencias entre las propiedades termodinámicas de una solución ideal y las propiedades de los componentes puros ( $\Delta_{mez}V$ ,  $\Delta_{mez}H$ ,  $\Delta_{mez}S$ ,  $\Delta_{mez}G$ ).

Por tanto, se sabe cómo trabajar con soluciones ideales. Sin embargo, no todas las soluciones en el mundo real son ideales. ¿Qué pasa cuando el sistema no es ideal? Este capítulo trata *a*) soluciones de líquidos y sólidos no ideales de no electrolitos (secciones 10.1 a 10.4), *b*) soluciones de electrolitos (secciones 10.5 a 10.9) y *c*) mezclas de gases no ideales (sección 10.10). El capítulo 11 considera las reacciones en equilibrio en sistemas no ideales. Las desviaciones de la idealidad son a menudo muy grandes y deben incluirse para obtener resultados exactos en aplicaciones termodinámicas bioquímicas, ambientales e industriales.

Los potenciales químicos en sistemas no ideales suelen expresarse en términos de actividades y coeficientes de actividad, por lo que la primera tarea es definir estas cantidades e indicar cómo se miden.

## 10.1 ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los potenciales químicos son las propiedades termodinámicas clave, pues todas las demás propiedades termodinámicas se derivan de los  $\mu_i$ . Para una solución ideal (id), o diluida ideal, sólida o líquida de no electrolitos, el potencial químico de cada componente es [ecuaciones (9.42), (9.43), (9.58) y (9.59)]

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad \text{sol. ideal o diluida ideal} \quad (10.1)^*$$

donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico en el estado estándar definido apropiadamente. La ecuación (10.1) da  $\ln x_i = (\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^\circ)/RT$ , o

$$x_i = \exp[(\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^\circ)/RT] \quad \text{sol. ideal o diluida ideal} \quad (10.2)$$

Una **solución no ideal** se define como una que no es ni ideal ni diluida ideal. Se verá el comportamiento de componentes de soluciones no ideales en términos de desviaciones respecto del comportamiento ideal o diluido ideal. Para facilitar la comparación entre el comportamiento no ideal e ideal, se elige expresar los potenciales químicos no ideales  $\mu_i$  en la forma que más se asemeje a los potenciales químicos ideales en (10.1). Para cada componente  $i$  de una solución no ideal, se elige un estado estándar y se simboliza el **potencial químico de estado estándar** de  $i$  mediante  $\mu_i^\circ$ . (El estado estándar se elegirá para corresponder con el estado estándar utilizado en una solución ideal o diluida ideal; véase más adelante.) Se define entonces la **actividad**  $a_i$  de la sustancia  $i$  en una solución (no ideal o ideal) por medio de

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \quad \text{toda sol.} \quad (10.3)$$

La ecuación (10.3) que define a  $a_i$  se elige de modo que se asemeje a (10.2) para soluciones ideales y diluidas ideales, de modo que se obtenga una expresión  $\mu_i$  no ideal que se compare con facilidad con (10.1). Al tomar logaritmos de (10.3), se obtiene  $\ln a_i = (\mu_i - \mu_i^\circ)/RT$ , o

## SUMARIO

- 10.1 Actividades y coeficientes de actividad
- 10.2 Funciones de exceso
- 10.3 Determinación de actividades y coeficientes de actividad
- 10.4 Coeficientes de actividad en las escalas de molalidad y concentración molar
- 10.5 Soluciones de electrolitos
- 10.6 Determinación de coeficientes de actividad electrolíticos
- 10.7 La teoría de Debye-Hückel de soluciones de electrolíticos
- 10.8 Asociación iónica
- 10.9 Propiedades termodinámicas de estado estándar de los componentes de una solución
- 10.10 Mezclas de gases no ideales
- 10.11 Resumen

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{toda sol.} \quad (10.4)^*$$

Así, la actividad  $a_i$  sustituye a la fracción molar  $x_i$  en la expresión para  $\mu_i$  en una solución no ideal. De (10.1) y (10.4) se ve que  $a_i = x_i$  en una solución ideal o diluida ideal. Cuando el componente  $i$  de la solución está en el estado estándar,  $\mu_i$  es igual a  $\mu_i^\circ$  y, de (10.3), su actividad  $a_i$  es igual a 1 ( $a_i^\circ = 1$ ).

La diferencia entre el potencial químico de la solución real  $\mu_i$  en (10.4) y la correspondiente solución ideal  $\mu_i^{\text{id}}$  en (10.1) es

$$\mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln (a_i/x_i)$$

El cociente  $a_i/x_i$  es así una medida de la desviación del comportamiento ideal. Por tanto, se define el **coeficiente de actividad**  $\gamma_i$  (gamma  $i$ ) del componente  $i$  como  $\gamma_i \equiv a_i/x_i$ , de modo que

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \text{toda sol.} \quad (10.5)^*$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  mide el grado de desviación del comportamiento de la sustancia  $i$  respecto del comportamiento ideal o diluido ideal. La actividad  $a_i$  puede verse como si se obtuviera de la fracción molar  $x_i$  al corregir respecto de la no idealidad. En una solución ideal o diluida ideal, los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  son 1. De (10.4) y (10.5), los potenciales químicos en una solución no ideal de no electrolitos son

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (10.6)^*$$

Como  $\mu_i$  depende de  $T$ ,  $P$  y de las fracciones molares, la actividad  $a_i$  en (10.3) y el coeficiente de actividad  $\gamma_i \equiv a_i/x_i$  dependen de estas variables:

$$a_i = a_i(T, P, x_1, x_2, \dots), \quad \gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

Note de (10.3) y (10.5) que  $a_i$  y  $\gamma_i$  son adimensionales y no negativos.

La tarea de la termodinámica es mostrar cómo encontrar  $a_i$  y  $\gamma_i$  a partir de datos experimentales; véase la sección 10.3. La tarea de la mecánica estadística es encontrar  $a_i$  y  $\gamma_i$  a partir de interacciones intermoleculares en la solución.

La actividad  $a_i$  de la especie  $i$  es  $a_i \equiv e^{\mu_i/RT} e^{-\mu_i^\circ/RT}$  [ecuación (10.3)]. Si varía la composición de la solución con  $T$  y  $P$  constantes, el factor  $e^{-\mu_i^\circ/RT}$  permanece constante y  $a_i$  varía en proporción con  $e^{\mu_i/RT}$ . La actividad  $a_i$  es una medida del potencial químico  $\mu_i$  en la solución. Cuando  $\mu_i$  crece,  $a_i$  se incrementa. Si se añade alguna sustancia  $i$  a la solución con  $T$  y  $P$  constantes, el potencial químico  $\mu_i$  debe incrementarse [ecuación (4.90)]. Por tanto, la adición con  $T$  y  $P$  constantes de  $i$  a una solución debe incrementar la actividad  $a_i$ . Al igual que el potencial químico,  $a_i$  es una medida de la tendencia de escape de  $i$  de la solución.

Es más conveniente usar la actividad  $a_i$  en los cálculos numéricos que  $\mu_i$  porque  $a$ ) no se pueden determinar valores absolutos de  $\mu_i$  (sólo valores relativos);  $b$ )  $\mu_i \rightarrow -\infty$  cuando  $x_i \rightarrow 0$ ;  $c$ )  $a_i$  puede compararse con  $x_i$  (y  $\gamma_i$  con 1) para juzgar el grado de no idealidad.

### Estados estándar para componentes de soluciones no ideales

Para completar las definiciones (10.3) y (10.5) de  $a_i$  y  $\gamma_i$ , debe especificarse el estado estándar de cada componente de la solución. Se usan dos convenciones de estado estándar diferentes con la ecuación (10.6).

**Convención I** Para una solución donde las fracciones molares de todos los componentes varían en un intervalo considerable, suele usarse la Convención I. El caso más común es una solución de dos o más líquidos (por ejemplo, etanol más agua). El estado estándar de la Convención I de cada componente  $i$  de la solución se toma como líquido puro  $i$  a la temperatura y presión de la solución:

$$\mu_{I,i}^\circ \equiv \mu_i^*(T, P) \quad \text{para todos los componentes} \quad (10.7)^*$$

donde el subíndice I indica la elección de la Convención I de los estados estándar, el grado indica el estado estándar y el asterisco indica una sustancia pura. *La Convención I es la misma convención que se usó para soluciones ideales* (sección 9.6).

El valor del potencial químico  $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$  es claramente independiente de la elección del estado estándar. Sin embargo, el valor de  $\mu_i^\circ$  depende de la elección del estado estándar.

Por tanto,  $a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT]$  [ecuación (10.3)] depende de esta elección; en consecuencia,  $\gamma_i \equiv a_i/x_i$  depende también de la elección del estado estándar. Con el subíndice I se denotan actividades, coeficientes de actividad y potenciales químicos del estado estándar según la Convención I, escribiéndolos como  $a_{I,i}$ ,  $\gamma_{I,i}$  y  $\mu_{I,i}^\circ$ . Otra notación para  $\gamma_{I,i}$  es  $f_i$  (que puede confundirse con la fugacidad, definida en la sección 10.10).

Como el estado estándar de la Convención I es el mismo que el estado estándar de la solución ideal,  $\mu_i^\circ$  en la ecuación de solución ideal  $\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  es el mismo que  $\mu_{I,i}^\circ$  en la ecuación no ideal de la Convención I  $\mu_i = \mu_{I,i}^\circ + RT \ln \gamma_{I,i} x_i$ . Se sigue que para una solución ideal  $\gamma_{I,i} = 1$ . Para una solución no ideal, *las desviaciones de las  $\gamma_{I,i}$  de 1 miden la desviación del comportamiento de la solución con respecto al comportamiento de una solución ideal*.

Las ecuaciones (10.6) y (10.7) dan  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i} x_i$ . Cuando  $x_i$  tiende a 1 con  $T$  y  $P$  constantes, el potencial químico  $\mu_i$  tiende a  $\mu_i^*$ , pues la solución se vuelve  $i$  pura. En consecuencia, el límite  $x_i \rightarrow 1$  de esta última ecuación es  $\mu_i^* = \mu_{I,i}^\circ + RT \ln \gamma_{I,i}$  o  $\ln \gamma_{I,i} = 0$  y  $\gamma_{I,i} = 1$ :

$$\gamma_{I,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 1 \quad \text{para cada } i \quad (10.8)^*$$

El coeficiente de actividad según la Convención I de la especie  $i$  tiende a 1 cuando la composición de la solución se aproxima a  $i$  pura (véase la figura 10.3a).

Como el estado estándar según la Convención I de cada componente de la solución es la sustancia pura, las propiedades termodinámicas del estado estándar según la Convención I de  $i$  son iguales a las propiedades correspondientes de  $i$  pura. La Convención I pone todos los componentes al mismo nivel y no destaca ninguno como el solvente. Por tanto, la Convención I a menudo se denomina **convención simétrica**.

**Convención II** La Convención II (denominada también **convención asimétrica**) se usa cuando se desea tratar un componente de la solución (el *solvente* A) de manera diferente de los otros componentes (los *solutos*  $i$ ). Casos comunes son soluciones de sólidos o gases en un solvente líquido.

El estado estándar según la Convención II del solvente A es líquido puro A con la  $T$  y la  $P$  de la solución. Con  $\mu_{II,A}^\circ = \mu_A^*(T, P)$ , la ecuación (10.6) se vuelve  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_{II,A} x_A$ . Al tomar el límite de esta ecuación cuando  $x_A \rightarrow 1$ , se encuentra [como en (10.8)] que  $\gamma_{II,A} \rightarrow 1$  cuando  $x_A \rightarrow 1$ . Así,

$$\mu_{II,A}^\circ = \mu_A^*(T, P), \quad \gamma_{II,A} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad (10.9)^*$$

Para cada soluto  $i \neq A$ , la Convención II elige el estado estándar de manera que  $\gamma_{II,i}$  tiende a 1 en el límite de la dilución infinita:

$$\gamma_{II,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad \text{para cada } i \neq A \quad (10.10)^*$$

Note que el límite en (10.10) se toma como la fracción molar del *solvente*  $x_A$  que tiende a 1 (y por tanto  $x_i \rightarrow 0$ ), lo que es muy diferente de (10.8), donde el límite se toma cuando  $x_i \rightarrow 1$ . Se elige un estado estándar según la Convención II consistente con (10.10) en la forma siguiente. Al establecer  $\mu_i$  en (10.6) igual a  $\mu_i^\circ$ , se obtiene  $0 = RT \ln \gamma_{II,i} x_i$ , por lo que  $\gamma_{II,i} x_i$  debe ser igual a 1 en el estado estándar. Cuando  $x_A$  se acerca a 1 y las fracciones molares del soluto son pequeñas, entonces por (10.10) el coeficiente de actividad  $\gamma_{II,i}$  es cercano a 1. Se elige el estado estándar de cada soluto  $i$  como el estado *ficticio* obtenido del modo siguiente. Se pretende que el comportamiento de  $\mu_i$  que se cumple en el límite de dilución infinita (a saber,  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ ) se cumpla para todos los valores de  $x_i$ , y se toma el límite cuando  $x_i \rightarrow 1$  (figura 9.20). Esto da un estado estándar ficticio con  $\gamma_{II,i} = 1$ ,  $x_i = 1$  y  $\mu_i = \mu_i^\circ$ . Este estado ficticio corresponde a soluto puro  $i$  en el cual cada molécula  $i$  experimenta las mismas fuerzas intermoleculares que experimenta en una solución diluida ideal en el solvente A.

El estado estándar de soluto según la Convención II es el mismo que el que se usó para solutos en una solución diluida ideal (sección 9.8 y figura 9.20), de modo que las propiedades termodinámicas de estado estándar según la Convención II son las mismas que para solutos en una solución diluida ideal. (Véase el problema 10.4.)

*Los estados estándar de soluto y solvente según la Convención II son los mismos que los usados para soluciones diluidas ideales.* Por tanto (por el mismo razonamiento usado antes para la Convención I y soluciones ideales), en una solución diluida ideal,  $\gamma_{II,A} = 1$  y  $\gamma_{II,i} = 1$ .

Las desviaciones de  $\gamma_{II,A}$  y  $\gamma_{II,i}$  de 1 miden las desviaciones del comportamiento de la solución respecto del comportamiento diluido ideal.

El químico estadounidense G. N. Lewis introdujo los conceptos de actividad y coeficiente de actividad. (Recuerde las estructuras puntuales, la regla del octeto y la definición de ácidos y bases de Lewis.) Lewis pasó la primera parte de su carrera en Harvard y en el M.I.T. En 1912, llegó a ser el director del departamento de química de la Universidad de California en Berkeley. En 1916 propuso que un enlace químico consistía en un par compartido de electrones, idea novedosa en ese tiempo. Midió  $\Delta_f G^\circ$  para muchos compuestos y catalogó los datos disponibles de energía libre, lo que llamó la atención de los químicos sobre su utilidad. El concepto de cantidades molares parciales se debe a Lewis. Su libro *Termodinámica* de 1923 (escrito con Merle Randall) hizo accesible la termodinámica a los químicos. Lewis estaba resentido porque sus primeras ideas especulativas sobre el enlace químico y la naturaleza no fueron bien recibidas por los químicos de Harvard, y en 1929 rechazó un grado honorífico de dicha universidad. Sus últimos años los dedicó a trabajar en relatividad y fotoquímica.

## Resumen

El potencial químico del componente  $i$  de una solución se expresa en términos de la actividad  $a_i$  y el coeficiente de actividad  $\gamma_i$ , donde  $a_i$  y  $\gamma_i$  se definen de manera que  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , donde  $a_i = \gamma_i x_i$ . La Convención I elige el estado estándar de cada componente de la solución como la sustancia pura con la  $T$  y la  $P$  de la solución. Los coeficientes de actividad según la Convención I miden las desviaciones del comportamiento de solución ideal. La Convención II usa los mismos estados estándar que para una solución diluida ideal, y las desviaciones de los coeficientes de actividad según la Convención II respecto de 1 miden las desviaciones del comportamiento de dilución ideal. Mientras que cada  $\gamma_{I,i}$  tiende a 1 cuando  $x_i$  tiende a 1, todos los coeficientes de actividad de la Convención II tienden a 1 cuando la fracción molar del solvente  $x_A \rightarrow 1$ .

## 10.2 FUNCIONES DE EXCESO

Las propiedades termodinámicas de una solución de dos líquidos se expresan a menudo en términos de funciones de exceso. La *energía de Gibbs de exceso*  $G^E$  de una mezcla de líquidos se define como la diferencia entre la energía de Gibbs real  $G$  de la solución y la energía de Gibbs  $G^{\text{id}}$  de una solución ideal hipotética con las mismas  $T$ ,  $P$  y composición que la solución real:  $G^E \equiv G - G^{\text{id}}$ . Se cumplen definiciones similares para otras propiedades de exceso:

$$G^E \equiv G - G^{\text{id}}, \quad H^E \equiv H - H^{\text{id}}, \quad S^E \equiv S - S^{\text{id}}, \quad V^E \equiv V - V^{\text{id}} \quad (10.11)$$

Restando  $G^{\text{id}} = H^{\text{id}} - TS^{\text{id}}$  de  $G = H - TS$  produce  $G^E = H^E - TS^E$ .

Se tiene  $G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i} x_i)$  [ecuaciones (9.23), (10.6) y (10.7)], y (como  $\gamma_{I,i} = 1$  en una solución ideal)  $G^{\text{id}} = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln x_i)$ . La resta da

$$G - G^{\text{id}} = G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_{I,i} \quad (10.12)$$

de modo que  $G^E$  se encuentra a partir de los coeficientes de actividad. Al contrario, si se conoce  $G^E$  como función de la composición de la solución, los coeficientes de actividad se calculan a partir de  $G^E$  (véase el problema 10.5).

Las funciones de exceso se encuentran a partir de cantidades de mezcla. Se tiene

$$G^E \equiv G - G^{\text{id}} = G - G^{\text{id}} + G^* - G^* = G - G^* - (G^{\text{id}} - G^*)$$

$$G^E = \Delta_{\text{mez}} G - \Delta_{\text{mez}} G^{\text{id}}$$

Se cumple el mismo argumento para otras propiedades de exceso, y (como  $\Delta_{\text{mez}} H^{\text{id}} = 0$  y  $\Delta_{\text{mez}} V^{\text{id}} = 0$ )

$$G^E = \Delta_{\text{mez}} G - \Delta_{\text{mez}} G^{\text{id}}, \quad S^E = \Delta_{\text{mez}} S - \Delta_{\text{mez}} S^{\text{id}},$$

$$H^E = \Delta_{\text{mez}} H, \quad V^E = \Delta_{\text{mez}} V$$

donde  $\Delta_{\text{mez}} G^{\text{id}}$  y  $\Delta_{\text{mez}} S^{\text{id}}$  están dados por (9.44) y (9.46).

La figura 10.1 muestra curvas características de  $G$ ,  $G^{\text{id}}$ ,  $\Delta_{\text{mez}}G$ ,  $\Delta_{\text{mez}}G^{\text{id}}$  y  $G^E$  contra composición con  $T$  y  $P$  constantes en soluciones de dos líquidos B y C que muestran desviaciones positivas de la idealidad. Al trazar las curvas, se supuso de manera arbitraria que  $G_{\text{m,C}} = 0$  y  $G_{\text{m,B}} = 10 \text{ kJ/mol}$ .

### 10.3 DETERMINACIÓN DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

El formalismo de la sección 10.1 no conduce a ningún lugar a menos que se determinen los coeficientes de actividad. Una vez que se conocen, también se conocen los potenciales químicos  $\mu_i$ , pues  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$  [ecuación (10.6)]. A partir de los potenciales químicos es posible determinar las demás propiedades termodinámicas.

Los coeficientes de actividad suelen encontrarse a partir de datos de equilibrio de fases, sobre todo a partir de mediciones de presión de vapor. La condición para equilibrio de fases entre la solución y su vapor es que para cada especie  $i$  el potencial químico  $\mu_i$  en la solución debe ser igual al potencial químico  $\mu_i^v$  de  $i$  en la fase de vapor. Se asume el vapor en equilibrio con la solución como mezcla de gases ideales. Las desviaciones de la idealidad en gases suelen ser mucho más pequeñas que las desviaciones del comportamiento de solución ideal en líquidos. (Véase en la sección 10.10 la consideración de no idealidad del gas.) Como  $\mu_i^v$  depende de la presión parcial de vapor  $P_i$  y como  $\mu_i$  en la solución depende de  $\gamma_i$ , la medición de  $P_i$  permite encontrar el coeficiente de actividad  $\gamma_i$ . La presión parcial de vapor  $P_i$  permite demostrar la tendencia de escape de  $i$  de la solución.

#### Convención I

Supóngase que se desean las actividades de una solución  $a_{1,i}$  y los coeficientes de actividad  $\gamma_{1,i}$  para la elección de la Convención I de estados estándar. Recuerde que para una solución ideal se parte de  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i^l$  y se deduce la ley de Raoult  $P_i = x_i^l P_i^*$  (sección 9.6). En una solución real, la actividad sustituye a la fracción molar en  $\mu_i$ , y se tiene  $\mu_i = \mu_{1,i}^\circ + RT \ln a_{1,i}$ . Además, los estados estándar de la Convención I son los mismos que los estados estándar de la solución ideal, por lo que  $\mu_i^\circ$  tiene el mismo significado en estas dos expresiones para  $\mu_i$ . Por tanto, los mismos pasos exactos que dieron la ley de Raoult  $P_i = x_i^l P_i^*$  en la sección 9.6 darán para una solución no ideal

$$P_i = a_{1,i} P_i^* \quad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \quad (10.13)^*$$

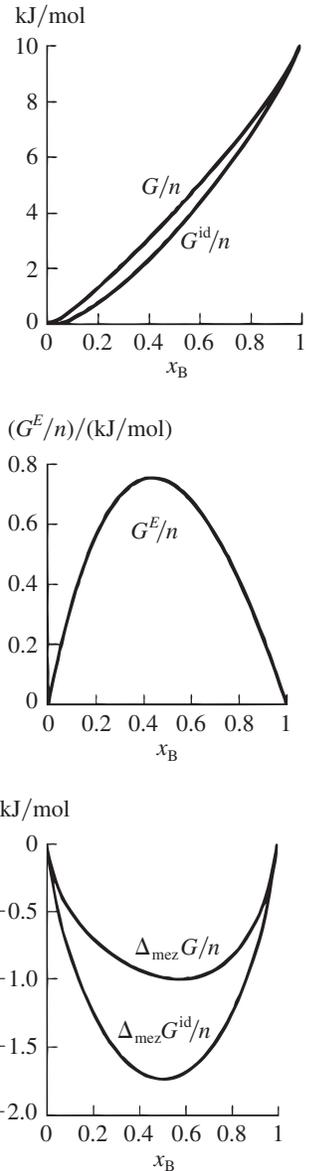
Así,  $a_{1,i} = P_i/P_i^*$ , donde  $P_i$  es la presión de vapor parcial  $i$  en la solución y  $P_i^*$  es la presión de vapor de  $i$  pura a la temperatura de la solución.

En una temperatura dada,  $P_i^*$  es una constante, por lo que (10.13) muestra que la actividad  $a_{1,i}$  de una sustancia en una solución es proporcional a la presión parcial de vapor  $P_i$  de la solución. Por tanto, una gráfica de  $P_i$  contra  $x_i^l$  es, salvo por un cambio en la escala, la misma que una gráfica de  $a_{1,i}$  contra  $x_i^l$ . La figura 9.21a) grafica  $P_{\text{ac}}$  y  $P_{\text{clo}}$  contra  $x_{\text{clo}}^l$  para una solución de acetona-cloroformo a 35°C. Para cambiar estas gráficas a gráficas de actividad, se divide  $P_{\text{ac}}$  entre  $P_{\text{ac}}^*$  (que es una constante) y se divide  $P_{\text{clo}}$  entre  $P_{\text{clo}}^*$ , pues  $a_{1,\text{ac}} = P_{\text{ac}}/P_{\text{ac}}^*$  y  $a_{1,\text{clo}} = P_{\text{clo}}/P_{\text{clo}}^*$ . La figura 10.2 muestra las curvas de actividad resultantes, las cuales tienen las mismas formas que las curvas de presión de vapor en la figura 9.21a). Las gráficas de la figura 10.2 concuerdan con el resultado de que  $a_i$  debe aumentar cuando  $x_i$  se incrementa (sección 10.1). Las líneas discontinuas en la figura 10.2 muestran las actividades hipotéticas de solución ideal  $a_i^{\text{id}} = x_i$ .

Como  $a_{1,i} = \gamma_{1,i} x_i$ , la ecuación (10.13) se vuelve

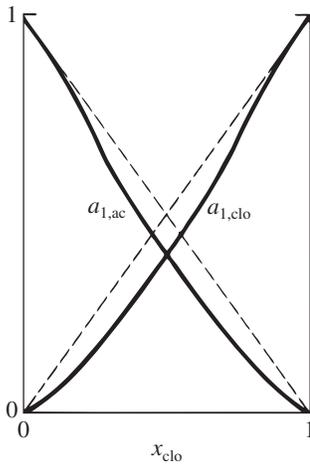
$$P_i = \gamma_{1,i} x_i^l P_i^* \quad \text{o} \quad x_i^v P = \gamma_{1,i} x_i^l P_i^* \quad (10.14)$$

donde  $x_i^l$  es la fracción molar de  $i$  en la solución líquida (o sólida),  $x_i^v$  es la fracción molar en el vapor sobre la solución y  $P$  es la presión de vapor de la solución. Para encontrar  $a_{1,i}$  y  $\gamma_{1,i}$  se mide la presión de vapor de la solución y se analiza el vapor y el líquido para encontrar  $x_i^v$  y  $x_i^l$ . En una solución de dos componentes, la composición de vapor se encuentra al condensar una parte de él, medir la densidad o índice de refracción del condensado y comparar con valores de soluciones de composición conocida. La ecuación (10.14) es la ley de Raoult modificada para permitir la no idealidad de la solución.



**Figura 10.1**

Curvas típicas de  $G$ ,  $G^E$  y  $\Delta_{\text{mez}}G$  a 25°C para soluciones de dos líquidos que muestran desviaciones positivas respecto de la idealidad.  $G^{\text{id}}$  y  $\Delta_{\text{mez}}G^{\text{id}}$  son las cantidades correspondientes para soluciones ideales. Desde luego,  $G_{\text{id}}^E = 0$ .  $n$  es el número total de moles.



**Figura 10.2**

Actividades según la Convención I contra composición para soluciones de acetona-cloroformo a 35°C. Las líneas punteadas corresponden a una solución ideal.

Como la presión parcial  $P_i^{\text{id}}$  arriba de una solución ideal está dada por la ley de Raoult como  $P_i^{\text{id}} = x_i^l P_i^*$ , la ecuación (10.14) se escribe como  $\gamma_{l,i} = P_i/P_i^{\text{id}}$ . El coeficiente de actividad de la Convención I es el cociente entre la presión de vapor parcial real y lo que sería la presión de vapor parcial si la solución fuese ideal. Si la componente  $i$  muestra una desviación positiva (sección 9.8) de la idealidad ( $P_i > P_i^{\text{id}}$ ), entonces su coeficiente de actividad  $\gamma_{l,i}$  es mayor que 1. Una desviación negativa de la idealidad ( $P_i < P_i^{\text{id}}$ ) significa que  $\gamma_{l,i} < 1$ . En la figura 9.21a),  $\gamma_1$  para acetona y  $\gamma_1$  para cloroformo son menores que 1 para todas las composiciones de la solución. En la figura 9.21b), las  $\gamma_1$  son mayores que 1.

Advierta de (10.6) y (10.1) que tener las  $\gamma_1$  menores que 1 significa que los potenciales químicos son menores que los correspondientes potenciales químicos de la solución ideal  $\mu^{\text{id}}$ . Por tanto,  $G$  (que es igual a  $\sum_i n_i \mu_i$ ) es menor que  $G^{\text{id}}$ , y la solución es más estable que la solución ideal correspondiente. Las desviaciones negativas significan que los componentes de la solución presentan afinidad entre sí y tienden menos a escapar unos de otros por evaporación, donde la comparación es con una solución ideal, en la cual los componentes tienen la misma afinidad entre sí que las moléculas de su propio tipo. Las soluciones con desviaciones positivas son menos estables que las soluciones ideales correspondientes. Si las desviaciones positivas se vuelven lo bastante grandes, la solución se separa en dos fases líquidas cuyas composiciones difieren entre sí y cuya  $G$  total es menor que la de la solución (miscibilidad parcial, sección 12.7).

### EJEMPLO 10.1 Coeficientes de actividad de la Convención I

Para soluciones de acetona (ac) más cloroformo (clo) a 35.2°C, las presiones de vapor  $P$  y las fracciones molares de la fase vapor de acetona  $x_{\text{ac}}^v$  están dadas en la tabla 10.1 como funciones de la fracción molar de acetona de fase líquida  $x_{\text{ac}}^l$ . (Estos datos se grafican en la figura 9.21.) a) Encuentre los coeficientes de actividad de la Convención I en estas soluciones. b) Determine  $\Delta_{\text{mez}}G$  cuando se mezclan 0.200 mol de acetona y 0.800 mol de cloroformo a 35.2°C y 1 bar.

a) Para  $x_{\text{ac}}^l = 0.0821$ , la ecuación (10.14) produce

$$\gamma_{l,\text{ac}} = \frac{x_{\text{ac}}^v P}{x_{\text{ac}}^l P_{\text{ac}}^*} = \frac{0.0500(279.5 \text{ torr})}{0.0821(344.5 \text{ torr})} = 0.494$$

$$\gamma_{l,\text{clo}} = \frac{x_{\text{clo}}^v P}{x_{\text{clo}}^l P_{\text{clo}}^*} = \frac{0.9500(279.5 \text{ torr})}{0.9179(293 \text{ torr})} = 0.987$$

**TABLA 10.1**

#### Presiones de vapor y composiciones de vapor para soluciones de acetona-cloroformo a 35.2°C

$x_{\text{ac}}^l$	$x_{\text{ac}}^v$	$P/\text{torr}$	$x_{\text{ac}}^l$	$x_{\text{ac}}^v$	$P/\text{torr}$
0.0000	0.0000	293	0.6034	0.6868	267
0.0821	0.0500	279.5	0.7090	0.8062	286
0.2003	0.1434	262	0.8147	0.8961	307
0.3365	0.3171	249	0.9397	0.9715	332
0.4188	0.4368	248	1.0000	1.0000	344.5
0.5061	0.5625	255			

El tratamiento similar de los demás datos y el uso de (10.8) resultan en

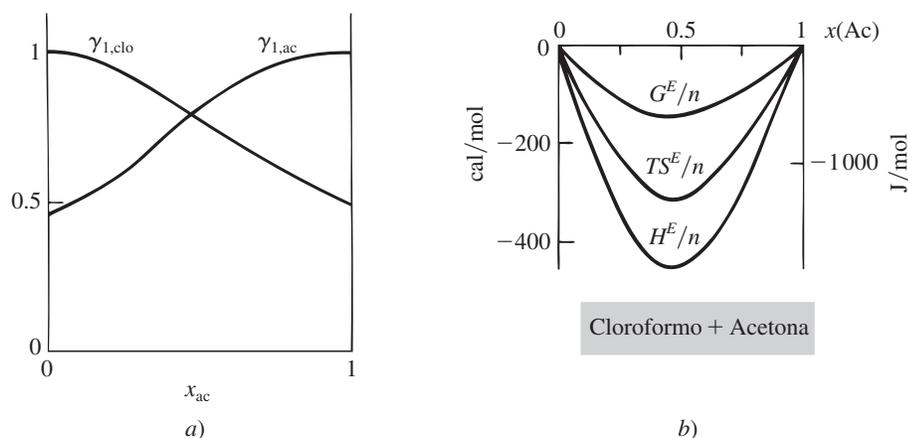
$x_{\text{ac}}$	0	0.082	0.200	0.336	0.506	0.709	0.815	0.940	1
$\gamma_{l,\text{ac}}$		0.494	0.544	0.682	0.824	0.943	0.981	0.997	1
$\gamma_{l,\text{clo}}$	1	0.987	0.957	0.875	0.772	0.649	0.588	0.536	
$x_{\text{clo}}$	1	0.918	0.800	0.664	0.494	0.291	0.185	0.060	0

La figura 10.3a) grafica los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  contra la composición de la solución.

b) La mezcla está a 1 bar, en tanto que, a  $x_{ac} = 0.200$ , la solución está bajo una presión de 262 torr (su presión de vapor) y las  $\gamma_i$  corresponden a esta presión. Sin embargo, en soluciones líquidas, los coeficientes de actividad (al igual que los potenciales químicos) cambian de manera muy lenta con la presión, y es posible ignorar el efecto de este cambio de presión en las  $\gamma_i$ . Se tiene

$$\Delta_{mez}G = G - G^* = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i n_i(\mu_{i,i}^\circ + RT \ln \gamma_{i,i} x_i - \mu_i^*)$$

$$\Delta_{mez}G = \sum_i n_i RT \ln \gamma_{i,i} x_i$$


**Figura 10.3**

Propiedades de soluciones de acetona-cloroformo a 35°C. a) Coeficientes de actividad según la Convención I. b) Funciones de exceso ( $n$  es el número total de moles).

Como  $\mu_{i,i}^\circ = \mu_i^*$  [ecuación (10.7)], entonces

$$\begin{aligned} \Delta_{mez}G &= [8.314 \text{ J}/(\text{mol K})](308.4 \text{ K}) \\ &\quad \times \{ (0.200 \text{ mol}) \ln [(0.544)(0.200)] + (0.800 \text{ mol}) \ln [(0.957)(0.800)] \} \\ &= -1685 \text{ J} \end{aligned}$$

### Ejercicio

Para una solución de acetona-cloroformo a 35.2°C con  $x_{ac}^l = 0.4188$ , determine con la tabla 10.1  $\gamma_{1, ac}$  y  $\gamma_{1, clo}$ . Encuentre  $\Delta_{mez}G$  cuando se mezclan 0.4188 mol de acetona y 0.5812 mol de cloroformo a 35.2°C y 1 bar. (Respuestas: 0.751, 0.820, -2347 J.)

A partir de los coeficientes de actividad calculados en este ejemplo, es posible encontrar las energías de Gibbs molares parciales relativas (figura 9.11) en las soluciones mediante  $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \gamma_{i,i} x_i$ .

El uso de  $P_i = \gamma_{i,i} x_i P_i^*$  en la ecuación de  $\Delta_{mez}G$  en este ejemplo produce  $\Delta_{mez}G = \sum_i n_i RT \ln (P_i/P_i^*)$ . Esta ecuación (dada en el problema 9.64) permite calcular  $\Delta_{mez}G$  de manera directa a partir de los datos de presión de vapor (sección 9.3).

Las grandes desviaciones negativas de  $\gamma_i$  de 1 en este ejemplo (y las grandes desviaciones negativas correspondientes en la figura 9.21a) de la ley de Raoult) indican grandes desviaciones del comportamiento de solución ideal. Los espectros de resonancia magnética nuclear indican que estas desviaciones se deben al enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo de acuerdo con  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . [A. Apelblat *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **4**, 229 (1980).] El enlace de hidrógeno intensifica más la atracción intermolecular acetona-cloroformo que el promedio de las atracciones acetona-acetona y cloroformo-cloroformo. Por tanto,  $\Delta_{mez}H$

es negativo, comparado con cero para la formación de una solución ideal. El enlace de hidrógeno da un grado importante de orden en la mezcla, al hacer  $\Delta_{mez}S$  menor que para la formación de una solución ideal. El efecto de la entalpía tiene un peso mayor que el de la entropía, y  $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T \Delta_{mez}S$  es menor que  $\Delta_{mez}G$  para la formación de una solución ideal. La figura 10.3b muestra  $H^E/n$ ,  $TS^E/n$  y  $G^E/n$  para soluciones de acetona-cloroformo a 35°C, donde las cantidades de exceso son (sección 10.2)  $H^E = \Delta_{mez}H$ ,  $S^E = \Delta_{mez}S - \Delta_{mez}S^{id}$  y  $G^E = \Delta_{mez}G - \Delta_{mez}G^{id}$ .

Tanto los efectos de energía ( $\Delta_{mez}H$ ) como los efectos de entropía ( $\Delta_{mez}S$ ) contribuyen a las desviaciones respecto del comportamiento de solución ideal. Algunas veces el efecto de la entropía es más importante que el efecto de la energía. Por ejemplo, en una solución de 0.5 mol de etanol más 0.5 mol de agua a 25°C,  $H^E = \Delta_{mez}H$  es negativa ( $\Delta_{mez}H = -400$  J/mol), pero  $TS^E$  es mucho más negativa que  $H^E$  ( $TS^E = -1\,200$  J/mol), por lo que  $G^E = H^E - TS^E$  es muy positiva. La solución es menos estable que la solución ideal correspondiente. Esta solución muestra desviaciones positivas de la idealidad, aunque la mezcla es exotérmica.

### Convención II

Suponga ahora que se desean los coeficientes de actividad de la Convención II. Los estados normales en la Convención II son los mismos que para una solución diluida ideal. Mientras que  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  para una solución diluida ideal, se tiene  $\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln a_{II,i}$  en una solución no ideal. En consecuencia, los mismos pasos exactos que llevaron a la ley de Henry  $P_i = K_i x_i^l$  [ecuación (9.63)] para los solutos y la ley de Raoult  $P_A = x_A^l P_A^*$  [ecuación (9.64)] para el solvente llevan a formas modificadas de estas leyes con fracciones molares sustituidas por actividades de la Convención II. Por tanto, las presiones de vapor parciales de cualquier solución son

$$P_i = K_i a_{II,i} = K_i \gamma_{II,i} x_i^l \quad \text{para } i \neq A, \text{ vapor ideal} \quad (10.15)$$

$$P_A = a_{II,A} P_A^* = \gamma_{II,A} x_A^l P_A^* \quad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \quad (10.16)$$

donde A es el solvente. Para aplicar (10.15) se necesita la constante  $K_i$  de la ley de Henry. Ésta se encuentra mediante mediciones en soluciones muy diluidas donde  $\gamma_{II,i} = 1$ . Así, las mediciones de presión de vapor dan las actividades y los coeficientes de actividad de la Convención II. Las ecuaciones (10.15) y (10.16) dan  $\gamma_{II,i} = P_i/P_i^{id-dil}$  y  $\gamma_{II,A} = P_A/P_A^{id-dil}$ , donde id-dil significa idealmente diluida.

## EJEMPLO 10.2 Coeficientes de actividad de la Convención II

Encuentre los coeficientes de actividad de la Convención II a 35.2°C para soluciones de acetona-cloroformo, tomando la acetona como el solvente. Use la tabla 10.1.

Por lo común, se utilizaría la Convención I en soluciones de acetona-cloroformo, pero con fines ilustrativos se usará la Convención II. La ecuación (10.16) para el coeficiente de actividad del solvente  $\gamma_{II,A}$ , según la Convención II, es la misma que la ecuación (10.14) de la Convención I, de modo que  $\gamma_{II,A} = \gamma_{I,A}$ . Como la acetona se designó como solvente, se tiene  $\gamma_{II,ac} = \gamma_{I,ac}$ . Los valores de  $\gamma_{I,ac}$  se encuentran en el ejemplo 10.1.

Para el cloroformo soluto, la ecuación (10.15) da  $\gamma_{II,cl} = P_{cl}/K_{cl} x_{cl}^l$ . Se necesita la constante  $K_{cl}$  de la ley de Henry. En la figura 9.21a), la línea punteada de la ley de Henry para el cloroformo interseca el eje del lado derecho a 145 torr, y ésta es  $K_{cl}$  en acetona. (Se determina un valor más exacto de  $K_{cl}$  al graficar  $P_{cl}/x_{cl}^l$  contra  $x_{cl}^l$  y extrapolar a  $x_{cl}^l = 0$ . Véase también el problema 10.11.) Los datos de la tabla 10.1 y  $K_{cl} = 145$  torr permiten entonces calcular  $\gamma_{II,cl}$ . Se ahorra tiempo al notar que  $\gamma_{I,i} = P_i/x_i^l P_i^*$ , por lo que  $\gamma_{II,i}/\gamma_{I,i} = (P_i/K_i x_i^l) \div (P_i/x_i^l P_i^*) = P_i^*/K_i = (293 \text{ torr})/(145 \text{ torr}) = 2.02$ . Así,  $\gamma_{II,cl} = 2.02 \gamma_{I,cl}$ . Con los valores de  $\gamma_{I,cl}$  del ejemplo 10.1 y (10.10), se encuentra que:

$x_{ac}$	0	0.082	0.200	0.336	0.506	0.709	0.815	0.940	1
$\gamma_{II,cl}$	2.02	1.99	1.93	1.77	1.56	1.31	1.19	1.08	1
$\gamma_{II,ac}$		0.494	0.544	0.682	0.824	0.943	0.981	0.997	1

Los  $\gamma_{II}$  se grafican en la figura 10.4. Ambos  $\gamma_{II}$  tienden a 1 cuando la fracción molar del solvente  $x_{ac} \rightarrow 1$ , mientras que  $\gamma_{I,clo} \rightarrow 1$  cuando  $x_{clo} \rightarrow 1$ , y  $\gamma_{I,ac} \rightarrow 1$  cuando  $x_{ac} \rightarrow 1$  (figura 10.3a).

### Ejercicio

Determine con la tabla 10.1  $\gamma_{II,ac}$  y  $\gamma_{II,clo}$  en una solución de acetona-cloroformo a 35.2°C con  $x_{ac}^I = 0.4188$  si la acetona se considera el solvente. (Respuesta: 0.751, 1.656.)

Advierta que  $\gamma_{II,clo} > 1$  con acetona como solvente, mientras que  $\gamma_{I,clo} < 1$  (figura 10.3a). Esto corresponde al hecho de que  $P_{clo}$  en la figura 9.21a) es menor que la correspondiente presión parcial de la línea discontinua (solución ideal) de la ley de Raoult, y  $P_{clo}$  es mayor que la correspondiente presión parcial de la ley de Henry (solución idealmente diluida).  $\gamma_I$  mide desviaciones del comportamiento de solución ideal;  $\gamma_{II}$  mide desviaciones del comportamiento de solución diluida ideal.

Como  $\gamma_{II,clo} > 1$  y  $\gamma_{II,ac} < 1$  para la acetona como solvente,  $\mu_{clo}$  en la ecuación (10.6) es mayor que  $\mu_{clo}^{id-dil}$ , el potencial químico del cloroformo en una solución idealmente diluida hipotética de la misma composición, y  $\mu_{ac} < \mu_{ac}^{id-dil}$ . En una solución diluida ideal hipotética, las moléculas de cloroformo interactúan sólo con la acetona del solvente, y es una interacción favorable debido al enlace de hidrógeno ya visto. En la solución real, las moléculas de  $CHCl_3$  también interactúan con otras moléculas de  $CHCl_3$ , que es una interacción menos favorable que con las moléculas de acetona; esto aumenta  $\mu_{clo}$  por arriba de  $\mu_{clo}^{id-dil}$ . En una solución idealmente diluida, la interacción de la acetona solvente con el cloroformo soluto tiene un efecto insignificante en  $\mu_{ac}^{id-dil}$ . En la solución real, la interacción acetona-cloroformo es significativa, y como esta interacción es favorable,  $\mu_{ac}$  es menor que  $\mu_{ac}^{id-dil}$ .

### La ecuación de Gibbs-Duhem

Los coeficientes de actividad de solutos no volátiles se encuentran a partir de datos de presión de vapor mediante la ecuación de Gibbs-Duhem, la cual se deducirá ahora. Al tomar la diferencial total de  $G = \sum_i n_i \mu_i$  [ecuación (9.23)], se encuentra como el cambio en  $G$  de la solución en cualquier proceso infinitesimal (inclusive procesos que cambian las cantidades de los componentes de la solución)

$$dG = d \sum_i n_i \mu_i = \sum_i d(n_i \mu_i) = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

El empleo de  $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$  [ecuación (4.73)] resulta en

$$\begin{aligned} -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i &= \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \\ \sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dP &= 0 \end{aligned} \quad (10.17)$$

Ésta es la **ecuación de Gibbs-Duhem**. Su aplicación más común es para un proceso con  $T$  y  $P$  constantes ( $dT = 0 = dP$ ), donde se convierte en

$$\sum_i n_i d\mu_i \equiv \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (10.18)$$

La ecuación (10.18) puede generalizarse a cualquier cantidad molar parcial del modo siguiente. Si  $Y$  es cualquier propiedad extensiva de una solución, entonces  $Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$  [ecuación (9.26)] y  $dY = \sum_i n_i d\bar{Y}_i + \sum_i \bar{Y}_i dn_i$ . La ecuación (9.25) con  $dT = 0 = dP$  se lee  $dY = \sum_i \bar{Y}_i dn_i$ . Al igualar estas dos expresiones para  $dY$ , se obtiene

$$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad \text{o} \quad \sum_i x_i d\bar{Y}_i = 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (10.19)$$

donde la forma que implica las fracciones molares  $x_i$  se encontró al dividir entre el número total de moles. La ecuación de Gibbs-Duhem (10.19) muestra que no todas las  $\bar{Y}_i$  son independien-

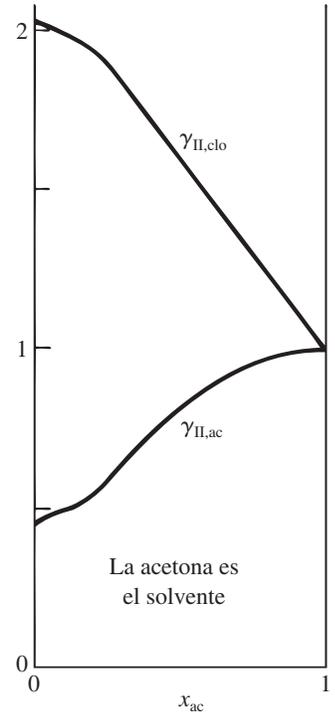


Figura 10.4

Coeficientes de actividad según la Convención II contra la composición de soluciones de acetona-cloroformo a 35°C, con acetona tomada como solvente.

tes. Si se conocen los valores de  $r - 1$  de las  $\bar{Y}_i$  como funciones de la composición para una solución de  $r$  componentes, es posible integrar (10.19) para determinar  $\bar{Y}_r$ .

Para una solución de dos componentes, la ecuación (10.19) con  $Y = V$  (el volumen) se lee  $x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0$  o  $d\bar{V}_A = -(x_B/x_A) d\bar{V}_B$  con  $T$  y  $P$  constantes. Así,  $d\bar{V}_A$  y  $d\bar{V}_B$  deben tener signos opuestos, como en la figura 9.9. De igual manera,  $d\mu_A$  y  $d\mu_B$  deben tener signos opuestos cuando la composición de la solución cambia con  $T$  y  $P$  constantes.

### Coefficientes de actividad de solutos no volátiles

En una solución de un sólido en un solvente líquido, la presión parcial de vapor del soluto sobre la solución suele ser inmensurablemente pequeña y no sirve para encontrar el coeficiente de actividad del soluto. La medición de la presión de vapor como función de la composición de la solución da  $P_A$ , la presión parcial del solvente, y en consecuencia permite el cálculo del coeficiente de actividad del solvente  $\gamma_A$  como función de la composición. Después, con la ecuación integrada de Gibbs-Duhem, se determina el coeficiente de actividad del soluto  $\gamma_B$ .

Después de la división entre  $n_A + n_B$ , la ecuación de Gibbs-Duhem (10.18) da

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (10.20)$$

De (10.6) se tiene  $\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A$  y

$$d\mu_A = RT d \ln \gamma_A + (RT/x_A) dx_A \quad T, P \text{ const.}$$

De igual manera,  $d\mu_B = RT d \ln \gamma_B + (RT/x_B) dx_B$  con  $T$  y  $P$  constantes. La sustitución de  $d\mu_A$  y  $d\mu_B$  en (10.20) da después de dividir entre  $RT$ :

$$x_A d \ln \gamma_A + dx_A + x_B d \ln \gamma_B + dx_B = 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (10.21)$$

Como  $x_A + x_B = 1$ , se tiene  $dx_A + dx_B = 0$ , y la última ecuación se convierte en

$$d \ln \gamma_B = -(x_A/x_B) d \ln \gamma_A \quad T, P \text{ const.} \quad (10.22)$$

Se integra entre los estados 1 y 2, y, al elegir la Convención II, se obtiene

$$\ln \gamma_{II,B,2} - \ln \gamma_{II,B,1} = - \int_1^2 \frac{x_A}{1 - x_A} d \ln \gamma_{II,A} \quad T, P \text{ const.} \quad (10.23)$$

Sea el estado 1 el solvente puro A. Entonces  $\gamma_{II,B,1} = 1$  [ecuación (10.10)] y  $\ln \gamma_{II,B,1} = 0$ . Se grafica  $x_A/(1 - x_A)$  contra  $\ln \gamma_{II,A}$ . El área bajo la curva de  $x_A = 1$  a  $x_A = x_{A,2}$  da  $-\ln \gamma_{II,B,2}$ . Aunque el integrando  $x_A/(1 - x_A) \rightarrow \infty$  cuando  $x_A \rightarrow 1$ , el área bajo la curva es finita; pero el término infinito dificulta evaluar con exactitud en forma gráfica la integral en (10.23). Una manera conveniente de evitar lo anterior se analiza en el problema 10.34. [La ecuación (10.23) es para una solución de dos componentes. De manera sorprendente, si los datos del coeficiente de actividad para un componente de una solución de multicomponentes están disponibles sobre un intervalo completo de composiciones, se pueden encontrar los coeficientes de actividad de todos los demás componentes; véase *Pitzer* (1995), pp. 220, 250, 300.]

Algunos coeficientes de actividad para soluciones acuosas de sacarosa a 25°C calculados a partir de mediciones de presión de vapor y la ecuación de Gibbs-Duhem son:

$x(\text{H}_2\text{O})$	0.999	0.995	0.980	0.960	0.930	0.900
$\gamma_{II}(\text{H}_2\text{O})$	1.0000	0.9999	0.998	0.990	0.968	0.939
$\gamma_{II}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$	1.009	1.047	1.231	1.58	2.31	3.23

Advierta de (10.22) que  $\gamma_{II,\text{sacarosa}}$  debe aumentar cuando  $\gamma_{II,\text{H}_2\text{O}}$  disminuye con  $T$  y  $P$  constantes. Debido al gran tamaño de la molécula de sacarosa (peso molecular 342) comparado con una molécula de agua, los valores de las fracciones molares podrían hacer pensar que una solución es más diluida de lo que es en realidad. Por ejemplo, en una solución de sacarosa acuosa con  $x(\text{sacarosa}) = 0.10$ , 62% de los átomos está en las moléculas de sacarosa, y la solución es muy concentrada. Aunque sólo una molécula de cada 10 es sacarosa, el gran tamaño de las moléculas de sacarosa hace que sea muy posible que cada molécula de sacarosa se encuentre próxima a otras moléculas de sacarosa, y  $\gamma_{II,\text{sacarosa}}$  se desvía considerablemente de 1.

Las soluciones de sacarosa acuosa tienen  $\gamma_{II,i} > 1$  y  $\gamma_{II,A} < 1$ . El mismo razonamiento de las soluciones de acetona-cloroformo muestra que las interacciones sacarosa-H<sub>2</sub>O son más favorables que las interacciones sacarosa-sacarosa.

### Otros métodos para determinar coeficientes de actividad

Algunas otras propiedades de equilibrio de fases para determinar coeficientes de actividad son los puntos de congelación de las soluciones (sección 12.3) y las presiones osmóticas de soluciones (sección 12.4). Los coeficientes de actividad de electrolitos en solución se encuentran a partir de datos de celdas galvánicas (sección 13.9).

En procesos industriales, a menudo las mezclas líquidas se separan en sus componentes puros mediante destilación. El diseño eficiente del aparato de destilación requiere conocer las presiones de vapor parciales de los componentes de la mezcla, lo que a su vez requiere conocer los coeficientes de actividad en la mezcla. Por tanto, los ingenieros químicos han ideado diversos métodos para estimar los coeficientes de actividad. Los métodos de contribución de grupo expresan los coeficientes de actividad como funciones de las fracciones molares y de parámetros de interacciones entre los diversos grupos químicos en las moléculas de los componentes de la solución. Los valores de los parámetros se eligen para dar un buen ajuste con los coeficientes de actividad conocidos. Tales métodos de contribución de grupo (con nombres como ASOG y UNIFAC) suelen funcionar muy bien, pero algunas veces producen resultados imprecisos.

En los problemas 10.13 a 10.19 se consideran otros enfoques para estimar coeficientes de actividad. Hay un análisis profundo de métodos de estimación de coeficientes de actividad en mezclas líquidas en *Poling, Prausnitz y O'Connell*, cap. 8.

## 10.4 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN LAS ESCALAS DE MOLALIDAD Y CONCENTRACIÓN MOLAR

Hasta ahora en este capítulo se han expresado composiciones de solución con fracciones molares, y se ha escrito el potencial químico de cada soluto  $i$  como

$$\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln \gamma_{II,i} x_i \quad \text{donde } \gamma_{II,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad (10.24)$$

donde A es el solvente. Sin embargo, para soluciones de sólidos o gases en un líquido, los potenciales químicos de solutos se suelen expresar en términos de molalidades. La molalidad de soluto  $i$  es  $m_i = n_i/n_A M_A$  [ecuación (9.3)]. La división del numerador y el denominador entre  $n_{\text{tot}}$  produce  $m_i = x_i/x_A M_A$  y  $x_i = m_i x_A M_A$ . La expresión  $\mu_i$  se convierte en

$$\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{II,i} m_i x_A M_A m^\circ / m^\circ) \quad (10.25)$$

$$\mu_i = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln (M_A m^\circ) + RT \ln (x_A \gamma_{II,i} m_i / m^\circ) \quad (10.26)$$

donde, para mantener las últimas ecuaciones dimensionalmente correctas, el argumento del logaritmo se multiplicó y dividió entre  $m^\circ$ , donde  $m^\circ$  se define por medio de  $m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}$ . Sólo se puede tomar el logaritmo de un número adimensional. La cantidad  $M_A m^\circ$  es adimensional. Por ejemplo, para H<sub>2</sub>O,  $M_A m^\circ = (18 \text{ g/mol}) \times (1 \text{ mol/kg}) = 0.018$ .

Ahora se definen  $\mu_{m,i}^\circ$  y  $\gamma_{m,i}$  como

$$\mu_{m,i}^\circ \equiv \mu_{II,i}^\circ + RT \ln (M_A m^\circ), \quad \gamma_{m,i} \equiv x_A \gamma_{II,i} \quad (10.27)$$

Con estas definiciones,  $\mu_i$  se vuelve

$$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i / m^\circ), \quad m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \quad i \neq A \quad (10.28)^*$$

$$\gamma_{m,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad (10.29)$$

donde el comportamiento límite de  $\gamma_{m,i}$  sigue de (10.27) y (10.10). El motivo de las definiciones en (10.27) es producir una expresión para  $\mu_i$  en términos de  $m_i$  que tengan la misma forma que la expresión para  $\mu_i$  en términos de  $x_i$ . Advierta la similitud entre (10.28) y (10.24). Se nombra  $\gamma_{m,i}$  el **coeficiente de actividad en la escala de molalidad** del soluto  $i$ , y  $\mu_{m,i}^\circ$  el potencial químico del estado estándar de  $i$  en la escala de molalidades. Como  $\mu_{II,i}^\circ$  en (10.27) es una función sólo de  $T$  y  $P$ ,  $\mu_{m,i}^\circ$  es una función sólo de  $T$  y  $P$ .

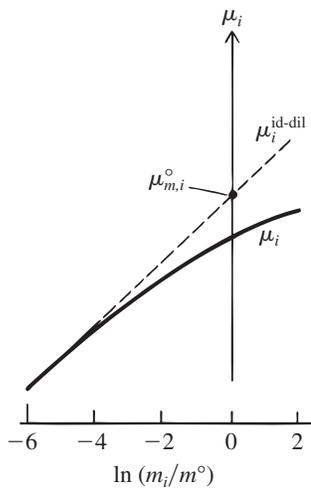


Figura 10.5

Potencial químico  $\mu_i$  de una solución no electrolítica graficada contra  $\ln(m_i/m^\circ)$ . La línea discontinua extrapola el comportamiento de la solución diluida ideal a molalidades mayores. El estado normal de soluto corresponde al punto en la línea discontinua donde  $m_i = m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$  y  $\ln(m_i/m^\circ) = 0$ .

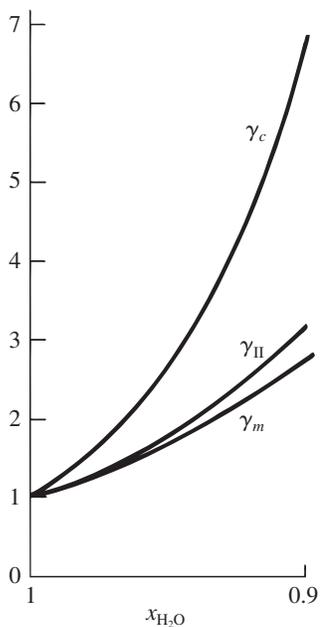


Figura 10.6

$\gamma_c$ ,  $\gamma_{II}$  y  $\gamma_m$  de la sacarosa soluto en agua a 25°C y 1 atm graficada contra la composición de la solución.

¿Qué es el estado estándar en la escala de molalidad? Al fijar  $\mu_i$  en (10.28) igual a  $\mu_{m,i}^\circ$ , se observa que este estado estándar tiene  $\gamma_{m,i} m_i/m^\circ = 1$ . Se tomará la molalidad del estado estándar como  $m_i = m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$  (como se implica en la notación  $m^\circ$  para 1 mol/kg), y se debe tener entonces  $\gamma_{m,i} = 1$  en el estado estándar. El estado estándar del soluto en la escala de molalidad es entonces el estado ficticio (con la  $T$  y la  $P$  de la solución) con  $m_i = 1 \text{ mol/kg}$  y  $\gamma_{m,i} = 1$ . Este estado implica una extrapolación del comportamiento de la solución diluida ideal (donde  $\gamma_{m,i} = 1$ ) a una molalidad de 1 mol/kg (véase la figura 10.5).

Aunque (10.28) se usa para cada soluto, la escala de la fracción molar se usa para el solvente:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A, \quad \mu_A^\circ = \mu_A^*(T, P), \quad \gamma_A \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad (10.30)$$

Los potenciales químicos de soluto se expresan algunas veces en términos de concentraciones molares  $c_i$  en vez de molalidades, del modo siguiente:

$$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln(\gamma_{c,i} c_i/c^\circ) \quad \text{para } i \neq A \quad (10.31)$$

$$\gamma_{c,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1 \quad c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$$

que tienen las mismas formas que (10.28) y (10.29). Las relaciones entre  $\mu_{c,i}^\circ$  y  $\mu_{II,i}^\circ$ , y entre  $\gamma_{c,i}$  y  $\gamma_{II,i}$ , se obtienen en el problema 10.23. Como siempre, la escala de la fracción molar se usa para el solvente.

Las ecuaciones (10.4), (10.28) y (10.31) dan las actividades en las escalas de molalidad y de concentración molar como

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i/m^\circ, \quad a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i/c^\circ \quad (10.32)^*$$

que pueden compararse con  $a_i = \gamma_i x_i$  [ecuación (10.5)].

En la figura 10.6 se grafican algunos valores de  $\gamma_{II}$ ,  $\gamma_m$  y  $\gamma_c$  para sacarosa en agua a 25°C y 1 atm.

Para el soluto  $i$ , se cuenta con la elección de expresar  $\mu_i$  mediante la escala de fracciones molares (Convención II), la escala de molalidad o la escala de concentración molar. Ninguna de estas escalas es más fundamental que las otras (véase *Franks*, vol. 4, pp. 4, 7-8), y la escala elegida es simplemente asunto de conveniencia. En soluciones diluidas,  $\gamma_{II}$ ,  $\gamma_m$  y  $\gamma_c$  son casi iguales entre sí, y cada una mide la desviación respecto del comportamiento diluido ideal (no interacciones soluto-soluto). En soluciones concentradas, estos coeficientes de actividad difieren entre sí, y no tiene sentido decir cuál de ellos mide mejor tales desviaciones.

Los coeficientes de actividad del soluto  $\gamma_{II,i}$  (a menudo denotado con  $\gamma_{x,i}$ ),  $\gamma_{m,i}$  y  $\gamma_{c,i}$  algunas veces se denominan *coeficientes de actividad de la ley de Henry*, pues miden las desviaciones respecto de dicha ley. El coeficiente de actividad  $\gamma_{1,i}$  se conoce como *coeficiente de actividad de la ley de Raoult*.

La tabla 11.1 en la sección 11.8 resume los estados estándar para soluciones y sustancias puras.

## 10.5 SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

### Soluciones de electrolitos

Un **electrolito** es una sustancia que produce iones en solución, lo que se pone de manifiesto porque la solución muestra conductividad eléctrica. Un *polielectrolito* es un electrolito que es un polímero. La ionización de grupos ácidos en ADN y grupos ácidos y básicos en proteínas hacen a estas moléculas polielectrolitos (véase la sección 15.6). Para un solvente dado, un electrolito se clasifica como **débil** o **fuerte** según su solución sea conductora débil o fuerte de electricidad en concentraciones moderadas. En agua como solvente, algunos electrolitos débiles son  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , y algunos electrolitos fuertes son  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{MgSO}_4$ .

Otra clasificación, basada en la estructura, es entre electrolitos verdaderos y electrolitos potenciales. Un *electrolito verdadero* consta de iones en el estado puro. Casi todas las sales son electrolitos verdaderos. Un cristal de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$  o  $\text{MgS}$  consta de iones positivos y negativos. Cuando un cristal iónico se disuelve en un solvente, los iones se desprenden del cristal y entran en la solución como iones solvatados. El término **solvatado** indica que cada ion en solución está

rodeado por una sábana de unas cuantas moléculas de solvente ligadas al ion mediante fuerzas electrostáticas y que viajan a través de la solución con el ion. Cuando el solvente es agua, la solvatación se denomina **hidratación** (figura 10.7).

Algunas sales de ciertos metales de transición y de Al, Sn y Pb tienen grandes enlaces covalentes y no son electrolitos verdaderos. Así, para  $\text{HgCl}_2$ , las distancias interatómicas en el cristal muestran la presencia de moléculas de  $\text{HgCl}_2$  (en lugar de iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ ), y  $\text{HgCl}_2$  es en gran medida molecular en solución acuosa, como se evidencia por la baja conductividad eléctrica. En cambio,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{HgF}_2$  son iónicos.

Un electrolito *potencial* consiste en moléculas descargadas en el estado puro, pero cuando se disuelve en un solvente, reacciona con el solvente hasta cierto grado para producir iones. Así, el ácido acético reacciona con agua de acuerdo con  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , lo que produce iones hidronio y acetato. El ácido clorhídrico reacciona con agua según  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ . En el caso del electrolito fuerte HCl, el equilibrio se ubica lejos a la derecha. Para el ácido acético de electrolito débil, el equilibrio se encuentra alejado a la izquierda, salvo en soluciones muy diluidas.

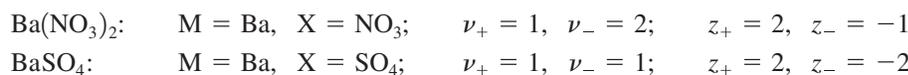
En el estado líquido puro, un electrolito verdadero es un buen conductor de electricidad. En cambio, un electrolito potencial es un conductor débil en el estado líquido puro.

Debido a las poderosas fuerzas de largo alcance entre los iones en solución, el uso de coeficientes de actividad al tratar con soluciones de electrolitos es esencial, incluso para soluciones muy diluidas. Los iones positivos y negativos ocurren en conjunto en las soluciones, y no es fácil hacer observaciones sólo sobre los iones positivos para determinar su actividad. En consecuencia, es necesario un desarrollo especial de los coeficientes de actividad de los electrolitos. La meta es deducir una expresión para el potencial químico de un electrolito en solución en términos de cantidades medibles experimentalmente.

Por sencillez, se considerará una solución compuesta de un solvente no electrolito A, por ejemplo,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y un solo electrolito que produzca sólo dos tipos de iones en solución, por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{HNO}_3$ , pero no  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Considere que el electrolito  $i$  tiene la fórmula  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$ , donde  $\nu_+$  y  $\nu_-$  son enteros, y considere que  $i$  produce los iones  $\text{M}^{z_+}$  y  $\text{X}^{z_-}$  en solución:



donde  $sln$  indica especies en solución. Por ejemplo, para  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , la ecuación (10.33) es  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(s) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(sln) + 2\text{NO}_3^-(sln)$ . Para  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{BaSO}_4$ , se tiene



Cuando  $z_+ = 1$  y  $|z_-| = 1$ , se tiene un electrolito 1:1.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  es un electrolito 2:1;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es un electrolito 1:2;  $\text{MgSO}_4$  es un electrolito 2:2.

La notación no debe intimidar. En el siguiente análisis, las  $z$  son cargas, las  $\nu$  son números de iones en la fórmula química, las  $\mu$  son potenciales químicos, y las  $\gamma$ , coeficientes de actividad.

### Potenciales químicos en soluciones de electrolitos

Se restringirá el tratamiento en esta sección a electrolitos fuertes. Considere una solución que se prepara al disolver  $n_i$  moles del electrolito  $i$  con fórmula  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  en  $n_A$  moles de solvente A. Las especies presentes en la solución son moléculas A, iones  $\text{M}^{z_+}$  e iones  $\text{X}^{z_-}$ . Sean, respectivamente,  $n_A$ ,  $n_+$  y  $n_-$  y  $\mu_A$ ,  $\mu_+$  y  $\mu_-$ , los números de moles y los potenciales químicos de A,  $\text{M}^{z_+}$  y  $\text{X}^{z_-}$ .

La cantidad  $\mu_+$  es por definición [ecuación (4.72)]

$$\mu_+ \equiv (\partial G / \partial n_+)_{T,P,n_{j \neq +}} \quad (10.34)$$

donde  $G$  es la energía de Gibbs de la solución. En (10.34) se debe variar  $n_+$  mientras se mantienen fijas las cantidades de todas las demás especies, incluso  $n_-$ . Sin embargo, el requisito de neutralidad eléctrica de la solución evita variar  $n_+$  mientras  $n_-$  se mantiene fija. No se puede variar  $n(\text{Na}^+)$  en una solución de  $\text{NaCl}$  mientras se mantiene fija  $n(\text{Cl}^-)$ . Lo mismo sucede con

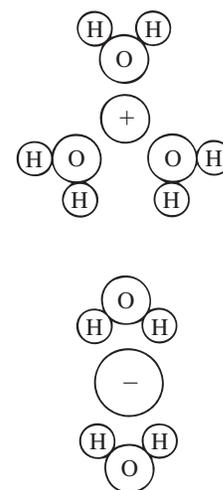


Figura 10.7

Hidratación de iones en solución.

$\mu_-$ . Así, no hay una manera sencilla de determinar  $\mu_+$  y  $\mu_-$  de modo experimental. (Sin embargo, los potenciales químicos de iones individuales en solución se estiman de manera teórica mediante mecánica estadística; véase la sección 10.7.)

Como  $\mu_+$  y  $\mu_-$  no son medibles, se define  $\mu_i$ , el **potencial químico del electrolito como un todo** (en solución), por medio de

$$\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_A} \quad (10.35)$$

donde  $G$  es  $G$  de la solución. El número de moles  $n_i$  de electrolito disuelto varía con facilidad con  $n_A$  constante, de modo que  $\mu_i$  puede medirse experimentalmente (en relación con su valor en algún estado estándar elegido). Definiciones similares a (10.35) se cumplen para otras propiedades molares parciales del electrolito como un todo. Por ejemplo,  $\bar{V}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_A}$ , donde  $V$  es el volumen de la solución.  $\bar{V}_i$  para  $\text{MgSO}_4$  en agua se mencionó en la sección 9.2.

Para relacionar  $\mu_+$  y  $\mu_-$  con  $\mu_i$ , se usa la ecuación  $dG$  de Gibbs (4.73), la cual para la solución de electrolito es

$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \quad (10.36)$$

Los números de moles de cationes y aniones a partir de  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  están dados por la ecuación (10.33) como  $n_+ = \nu_+ n_i$  y  $n_- = \nu_- n_i$ . Por tanto,

$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_i \quad (10.37)$$

Al fijar  $dT = 0$ ,  $dP = 0$  y  $dn_A = 0$  en (10.37) y con  $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_A}$  [ecuación (10.35)], se obtiene

$$\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (10.38)^*$$

que relaciona el potencial químico  $\mu_i$  del electrolito como un todo con los potenciales químicos  $\mu_+$  y  $\mu_-$  del catión y el anión. Por ejemplo, el potencial químico de  $\text{CaCl}_2$  en solución acuosa es  $\mu(\text{CaCl}_2, ac) = \mu(\text{Ca}^{2+}, ac) + 2\mu(\text{Cl}^-, ac)$ .

Ahora se considerarán las expresiones explícitas para  $\mu_A$  y  $\mu_i$ . El potencial químico  $\mu_A$  del solvente se expresa en la escala de fracciones molares [ecuación (10.30)]:

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_{x,A} x_A, \quad (\gamma_{x,A})^\infty = 1 \quad (10.39)$$

donde  $\gamma_{x,A}$  es el coeficiente de actividad de la fracción molar y el superíndice  $\infty$  denota dilución infinita.

Los potenciales químicos del electrolito  $\mu_i$ ,  $\mu_+$  y  $\mu_-$  suelen expresarse en la escala de molalidad. Sean  $m_+$  y  $m_-$  las molalidades de los iones  $M^{z+}$  y  $X^{z-}$ , y  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  los coeficientes de actividad en la escala de molalidad de estos iones. El subíndice  $m$  se omite de las  $\gamma$  porque *en esta sección sólo se usará la escala de molalidad para especies de soluto*. Las ecuaciones (10.28) y (10.29) producen los potenciales químicos de los iones:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^\circ), \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_- m_- / m^\circ) \quad (10.40)$$

$$m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}, \quad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1 \quad (10.41)$$

donde  $\mu_+^\circ$  y  $\mu_-^\circ$  son los potenciales químicos de estado estándar en la escala de molalidad de los iones.

La sustitución de (10.40) de  $\mu_+$  y  $\mu_-$  en (10.38) da  $\mu_i$  como

$$\begin{aligned} \mu_i &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + \nu_+ RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^\circ) + \nu_- RT \ln (\gamma_- m_- / m^\circ) \\ \mu_i &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln [(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-}] \end{aligned} \quad (10.42)$$

Debido a que  $\mu_+$  y  $\mu_-$  no pueden determinarse de manera experimental, no pueden medirse los coeficientes de actividad de un solo ion  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  en (10.40). La combinación  $(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-}$  que ocurre en la cantidad medible experimentalmente  $\mu_i$  en (10.42) es mensurable. Por tanto, para obtener un coeficiente de actividad medible, se define el **coeficiente medio de actividad iónico en la escala de molalidad**  $\gamma_\pm$  del electrolito  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  como

$$(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \quad (10.43)^*$$

Por ejemplo, para  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\gamma_\pm)^3 = (\gamma_+) (\gamma_-)^2$  y  $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{1/3} (\gamma_-)^{2/3}$ . La definición (10.43) se aplica también a soluciones de varios electrolitos. En una solución de  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ , hay una  $\gamma_\pm$  para los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , y una  $\gamma_\pm$  distinta para  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

Para simplificar la apariencia de (10.42) para  $\mu_i$ , se define  $\mu_i^\circ(T, P)$  (el potencial químico de estado estándar del electrolito) y  $\nu$  (el número total de iones en la fórmula del electrolito) como

$$\mu_i^\circ \equiv \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ \quad (10.44)$$

$$\nu \equiv \nu_+ + \nu_- \quad (10.45)^*$$

Con las definiciones (10.43) a (10.45) de  $\gamma_\pm$ ,  $\mu_i^\circ$  y  $\nu$ , la ecuación (10.42) para el potencial químico del electrolito  $\mu_i$  se convierte en

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln [(\gamma_\pm)^\nu (m_+/m^\circ)^{\nu_+} (m_-/m^\circ)^{\nu_-}] \quad (10.46)$$

$$\gamma_\pm^\infty = 1 \quad (10.47)$$

donde el comportamiento de dilución infinita de  $\gamma_\pm$  proviene de (10.43) y (10.41).

¿Cuál es la relación entre las molalidades iónicas  $m_+$  y  $m_-$  en (10.46) y la molalidad de electrolito? La **molalidad estequiométrica**  $m_i$  del electrolito  $i$  se define como

$$m_i \equiv n_i/w_A \quad (10.48)$$

donde la solución se prepara al disolver  $n_i$  moles de electrolito en una masa  $w_A$  de solvente. Para expresar  $\mu_i$  en (10.46) como función de  $m_i$ , deben relacionarse  $m_+$  y  $m_-$  con  $m_i$ . La fórmula del electrolito fuerte  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  contiene  $\nu_+$  cationes y  $\nu_-$  aniones, por lo que las molalidades iónicas son  $m_+ = \nu_+ m_i$  y  $m_- = \nu_- m_i$ , donde  $m_i$  es la molalidad estequiométrica del electrolito (10.48). El factor de molalidad en (10.46) es entonces

$$(m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} = (\nu_+ m_i)^{\nu_+} (\nu_- m_i)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} m_i^\nu \quad (10.49)$$

donde  $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$  [ecuación (10.45)]. Se define  $\nu_\pm$  [análogo a  $\gamma_\pm$  en (10.43)] como

$$(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} \quad (10.50)$$

Por ejemplo, para  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\nu_\pm = (3^3 \times 2^2)^{1/5} = 108^{1/5} = 2.551$ . Si  $\nu_+ = \nu_-$ , entonces  $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$  (problema 10.28). Con la definición (10.50), la ecuación (10.49) se vuelve  $(m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} = (\nu_\pm m_i)^\nu$ . La cantidad entre corchetes en (10.46) y la expresión (10.46) para  $\mu_i$  se convierten en

$$\begin{aligned} [(\gamma_\pm)^\nu (m_+/m^\circ)^{\nu_+} (m_-/m^\circ)^{\nu_-}] &= (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ) \quad \text{electrolito fuerte} \end{aligned} \quad (10.51)$$

donde se utilizó  $\ln x^y = y \ln x$ . La ecuación (10.51) expresa el potencial químico de electrolito  $\mu_i$  en términos de su molalidad estequiométrica  $m_i$ .

Al fijar  $\mu_i$  en (10.51) igual a  $\mu_i^\circ$ , se ve que el estado estándar del electrolito  $i$  como un todo tiene  $\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ = 1$ . El **estado estándar** de  $i$  como un todo se toma como el estado ficticio con  $\gamma_\pm = 1$  y  $\nu_\pm m_i/m^\circ = 1$ . Este estado estándar tiene  $m_i = (1/\nu_\pm)$  mol/kg.

La actividad  $a_i$  del electrolito  $i$  como un todo se define de manera que se cumpla  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  [ecuación (10.4)]. Por tanto, (10.51) da para un electrolito

$$a_i = (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu \quad (10.52)$$

La ecuación (10.51) es la expresión deseada para el potencial químico del electrolito en términos de cantidades medibles experimentalmente. La expresión (10.51) para  $\mu_i$  de un electrolito difiere de la expresión  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i m_i/m^\circ)$  [ecuación (10.28)] para un no electrolito por la presencia de  $\nu$ ,  $\nu_\pm$  y la expresión para  $\gamma_\pm$ . Incluso en el límite de dilución infinita donde  $\gamma_\pm = 1$ , difieren las formas para el electrolito y para el no electrolito de  $\mu_i$ .

### La energía de Gibbs de una solución electrolítica

Las ecuaciones (10.37) y (10.38) dan

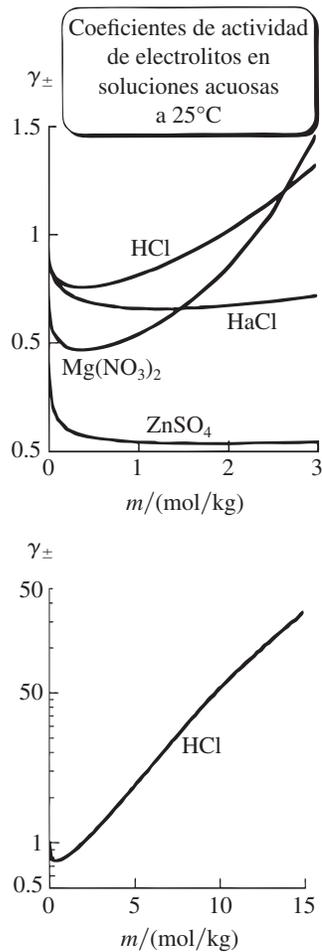
$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + \mu_i dn_i \quad (10.53)$$

la cual tiene la misma forma que (4.73). En consecuencia, el mismo razonamiento que dio (9.23) y (10.18) da para una solución electrolítica

$$G = n_A \mu_A + n_i \mu_i \quad (10.54)$$

$$n_A d\mu_A + n_i d\mu_i = 0 \quad T, P \text{ const.} \quad (10.55)$$

La ecuación (10.55) es la ecuación de Gibbs-Duhem para una solución electrolítica.



**Figura 10.8**

Coefficientes de actividad de algunos electrolitos en soluciones acuosas a 25°C y 1 atm.

## Resumen

Para una solución de  $n_i$  moles de electrolito fuerte  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$  en el solvente A, se definió el potencial químico  $\mu_i$  del electrolito como un todo mediante  $\mu_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_A}$  y se encontró que  $\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$ , donde  $\mu_+$  y  $\mu_-$  son los potenciales químicos del catión y el anión. Se encontró también que el potencial químico electrolítico en solución era igual a  $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln(\nu_{\pm}\gamma_{\pm}m_i/m^\circ)$ , donde  $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ ,  $\nu_{\pm}$  se define por medio de  $(\nu_{\pm})^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$ , y el coeficiente de actividad iónica molal media  $\gamma_{\pm}$  se define mediante  $(\gamma_{\pm})^\nu \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ .

## 10.6 DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD ELECTROLÍTICOS

La ecuación de Gibbs-Duhem se usó en la sección 10.3 para encontrar el coeficiente de actividad de un soluto no electrolítico no volátil a partir de valores conocidos del coeficiente de actividad del solvente; véase la ecuación (10.23). Un procedimiento similar se aplica a una solución de un electrolito no volátil. Se restringe la discusión a una solución de un electrolito no volátil fuerte individual  $i$  con la fórmula  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ .

El potencial químico del solvente se escribe como  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$ , donde se usó la escala de fracciones molares [ecuación (10.39)]. Esta expresión para  $\mu_A$  es la misma que (10.4) y (10.7). Por tanto, la ecuación de presión de vapor (10.13), que sigue de (10.4) y (10.7), se cumple para el solvente en una solución electrolítica:

$$P_A = a_A P_A^* \quad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta} \quad (10.56)$$

Como el soluto electrolítico se supone no volátil,  $P_A$  es igual a la presión de vapor de la solución, y (10.56) permite encontrar la actividad y el coeficiente de actividad del solvente a partir de mediciones de presión de vapor. La sustitución de las diferenciales con  $T$  y  $P$  constantes  $d\mu_A$  [encontradas a partir de (10.39)] y  $d\mu_i$  [encontrada a partir de (10.51)] en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55) seguida por integración permite determinar el coeficiente de actividad media del electrolito  $\gamma_{\pm}$  en (10.51) como función de la composición a partir del coeficiente de actividad del solvente conocido como función de la composición. Los coeficientes de actividad electrolítica también se determinan a partir de datos de una celda galvánica; sección 13.9.

En la tabla 10.2 se dan algunos valores experimentales de  $\gamma_{\pm}$  para soluciones electrolíticas acuosas a 25°C y 1 atm ( $m^\circ \equiv 1$  mol/kg), y se grafican en la figura 10.8. Incluso a  $m_i = 0.001$  mol/kg, los coeficientes de actividad electrolítica en la tabla 10.2 se desvían de manera sustancial de 1 debido a las fuerzas interiónicas de largo alcance. Por comparación, para el no electrolito  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  en agua a 25°C y 1 atm,  $\gamma_{m,i} = 0.9999$  a  $m_i = 0.001$  mol/kg,  $\gamma_{m,i} = 0.9988$  a  $m_i = 0.01$  mol/kg, y  $\gamma_{m,i} = 0.988$  a  $m_i = 0.1$  mol/kg. En soluciones electrolíticas concentradas ocurren valores tanto muy grandes como muy pequeños de  $\gamma_{\pm}$ . Por ejemplo, en soluciones acuosas a 25°C y 1 atm,  $\gamma_+[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2] = 1510$  a  $m_i = 5.5$  mol/kg y  $\gamma_+(\text{CdI}_2) = 0.017$  a  $m_i = 2.5$  mol/kg.

**TABLA 10.2**

### Coefficientes de actividad $\gamma_{\pm}$ de electrolitos en agua a 25°C y 1 atm

$m_i/m^\circ$	LiBr	HCl	CaCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>
0.001	0.965	0.965	0.888	0.882	0.886	0.74
0.01	0.905	0.905	0.729	0.712	0.712	0.44
0.1	0.797	0.797	0.517	0.523	0.446	0.154
0.5	0.754	0.759	0.444	0.470	0.268	0.062
1	0.803	0.810	0.496	0.537	0.204	0.043
5	2.70	2.38	5.91		0.148	
10	20.0	10.4	43.1			
20	486.					

**El coeficiente osmótico práctico.** Aunque el potencial químico del solvente  $\mu_A$  se expresa mediante la escala de fracciones molares [ecuación (10.39)], es usual trabajar con soluciones electrolíticas para

expresar  $\mu_A$  en términos del *coeficiente osmótico práctico* (del *solvente*)  $\phi$  ( $f_i$ ). La razón de utilizar  $\phi$  en vez del coeficiente de actividad del solvente es que, en soluciones electrolíticas diluidas, el coeficiente de actividad del solvente puede ser muy cercano a 1 aunque el coeficiente de actividad del soluto se desvíe de manera sustancial de 1 y la solución esté lejos de ser idealmente diluida. Resulta inconveniente trabajar con coeficientes de actividad con valores como 1.0001. Vea más detalles en los problemas 10.31 a 10.34.

## 10.7 LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

En 1923, Debye y Hückel emplearon un modelo muy simplificado de una solución electrolítica y la mecánica estadística para deducir expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónica  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$ . En su modelo, los iones se consideraron esferas duras cargadas de manera uniforme de diámetro  $a$ . Se ignoró la diferencia de tamaño entre los iones positivo y negativo, y  $a$  se interpretó como el diámetro iónico medio. El solvente A se trató como un medio sin estructura con constante dieléctrica  $\epsilon_{r,A}$  (épsilon  $r$ , A). [Si  $\mathbf{F}$  es la fuerza entre dos cargas en el vacío y  $\mathbf{F}_A$  es la fuerza neta entre las mismas cargas inmersas en un medio dieléctrico A, entonces  $\mathbf{F}_A/\mathbf{F} = 1/\epsilon_{r,A}$ ; véase (13.89).]

El tratamiento de Debye-Hückel supone que la solución está muy diluida. Esta restricción permite varias aproximaciones matemáticas y físicas simplificadoras. En dilución alta, la principal desviación del comportamiento diluido ideal viene de las atracciones y repulsiones de Coulomb de largo alcance entre los iones. Debye y Hückel supusieron que todas las desviaciones del comportamiento diluido ideal se debían a fuerzas interiónicas de Coulomb.

Un ion en solución está rodeado por una atmósfera de moléculas del solvente y otros iones. En el promedio, cada ion positivo tendrá más iones negativos que iones positivos en su vecindad inmediata. Debye y Hückel usaron la ley de distribución de Boltzmann de la mecánica estadística para encontrar la distribución promedio de cargas en la vecindad de un ion.

Después calcularon los coeficientes de actividad como sigue. Sea la solución electrolítica mantenida a  $T$  y  $P$  constantes. Imagine que se tiene la capacidad mágica de variar las cargas en los iones en la solución. Primero se reducen las cargas en todos los iones a cero; las interacciones coulombianas entre los iones desaparecen, y la solución se vuelve idealmente diluida. Ahora se aumentan de manera reversible todas las cargas iónicas desde cero hasta sus valores en la solución electrolítica real. Sea  $w_{el}$  el trabajo eléctrico hecho sobre el sistema en este proceso de carga con  $T$  y  $P$  constantes. La ecuación (4.24) muestra que, para un proceso reversible con  $T$  y  $P$  constantes,  $\Delta G = w_{no-P-V}$ ; en este caso,  $w_{no-P-V} = w_{el}$ . Debye y Hückel calcularon  $w_{el}$  a partir de la energía potencial electrostática de interacción entre cada ion y la distribución promedio de cargas en su vecindad durante el proceso de carga. Como el proceso de carga empieza con una solución idealmente diluida y termina con la solución electrolítica real,  $\Delta G$  es  $G - G^{id-dil}$ , donde  $G$  es la energía de Gibbs real de la solución y  $G^{id-dil}$  es la energía de Gibbs que la solución tendría si fuera idealmente diluida. Por tanto,  $G - G^{id-dil} = w_{el}$ .

$G^{id-dil}$  se conoce de  $G^{id-dil} = \sum_j n_j \mu_j^{id-dil}$ , y  $G - G^{id-dil}$  se conoce a partir del cálculo de  $w_{el}$ . Por tanto, se conoce  $G$  de la solución. Al tomar  $\partial G/\partial n_+$  y  $\partial G/\partial n_-$ , se obtienen los potenciales químicos  $\mu_+$  y  $\mu_-$ , por lo que se conocen los coeficientes de actividad  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  en (10.40). (Para una derivación completa, véase *Bockris y Reddy*, sección 3.3.)

El resultado final de Debye y Hückel es

$$\ln \gamma_+ = -\frac{z_+^2 A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}, \quad \ln \gamma_- = -\frac{z_-^2 A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}} \quad (10.57)$$

donde  $A$ ,  $B$  e  $I_m$  se definen como

$$A \equiv (2\pi N_A \rho_A)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{r,A} kT} \right)^{3/2}, \quad B \equiv e \left( \frac{2N_A \rho_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,A} kT} \right)^{1/2} \quad (10.58)$$

$$I_m \equiv \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \quad (10.59)^*$$

En estas ecuaciones (las cuales están en unidades del SI),  $a$  es el diámetro iónico medio,  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  son los coeficientes de actividad en la escala de molalidad para los iones  $M^{\nu_+}$  y  $X^{\nu_-}$ , respectivamente,  $N_A$  es la constante de Avogadro,  $k$  es la constante de Boltzmann [ecuación (3.57)],  $e$  es la carga del protón,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $\epsilon_0$  ocurre como constante de proporcionalidad en la ley de Coulomb; véase la sección 13.1),  $\rho_A$  es la densidad del solvente,  $\epsilon_{r,A}$  es la constante dieléctrica del solvente y  $T$  es la temperatura absoluta.  $I_m$  se denomina **fuerza iónica (en la escala de molalidad)**; la suma en (10.59) abarca todos los iones en solución, con  $m_j$  como molalidad del ion  $j$  con carga  $z_j$ .

Aunque la teoría de Debye-Hückel da  $\gamma$  de cada ion, no se puede medir de manera individual  $\gamma_+$  o  $\gamma_-$ . En consecuencia, se expresa el resultado de Debye-Hückel en términos del coeficiente de actividad iónica medio  $\gamma_{\pm}$ . Al tomar el logaritmo de  $(\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-}$  [ecuación (10.43)], se obtiene

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} \quad (10.60)$$

Como el electrolito  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  es eléctricamente neutro, se tiene

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad (10.61)$$

La multiplicación de (10.61) por  $z_+$  produce  $\nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_+ z_-$ ; la multiplicación de (10.61) por  $z_-$  resulta en  $\nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_+ z_-$ . La adición de estas dos ecuaciones da

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) = z_+ |z_-| (\nu_+ + \nu_-) \quad (10.62)$$

pues  $z_-$  es negativa. La sustitución de las ecuaciones de Debye-Hückel (10.57) en (10.60) seguida por el uso de (10.62) da

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| \frac{A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}} \quad (10.63)$$

Con los valores del SI para  $N_A$ ,  $k$ ,  $e$  y  $\epsilon_0$ , y  $\epsilon_r = 78.38$ ,  $\rho = 997.05 \text{ kg/m}^3$  para  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se tiene para (10.58)

$$A = 1.1744 (\text{kg/mol})^{1/2}, \quad B = 3.285 \times 10^9 (\text{kg/mol})^{1/2} \text{ m}^{-1}$$

Al sustituir los valores numéricos de  $B$  y  $A$  en (10.63) y dividir  $A$  entre 2.3026 para convertir a logaritmos base 10, se obtiene

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.510 z_+ |z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + 0.328 (a/\text{\AA}) (I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \text{sol. ac. dil. a } 25^\circ\text{C} \quad (10.64)$$

donde  $1 \text{ \AA} \equiv 10^{-10} \text{ m}$  y  $m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}$ .  $I_m$  en (10.59) tiene unidades de mol/kg, y el diámetro iónico  $a$  tiene unidades de longitud, por lo que  $\log \gamma_{\pm}$  es adimensional, como debe ser.

En soluciones muy diluidas,  $I_m$  es muy pequeña, y el segundo término en el denominador de (10.64) es insignificante en comparación con 1. Por tanto,

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| A I_m^{1/2} \quad \text{sol. muy dil.} \quad (10.65)$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.510 z_+ |z_-| (I_m/m^\circ)^{1/2} \quad \text{sol. ac. muy dil., } 25^\circ\text{C} \quad (10.66)$$

La ecuación (10.65) se denomina la **ley límite de Debye-Hückel**, pues sólo es válida en el límite de dilución infinita. (En realidad, la mayoría de las leyes en la ciencia son leyes límite.)

¿Es adecuado el funcionamiento de la teoría de Debye-Hückel? Los datos experimentales muestran que la ecuación (10.66) da el comportamiento límite correcto para soluciones electrolíticas cuando  $I_m \rightarrow 0$  (figura 10.9). Se encuentra que la ecuación (10.66) es exacta cuando  $I_m \leq 0.01 \text{ mol/kg}$ . Para un electrolito 2:2 esto corresponde a una molalidad de  $0.01/4 \approx 0.002$ . (Algunas veces es poco amable decir que la teoría de Debye-Hückel se aplica a agua destilada ligeramente contaminada.) La ecuación más completa (10.64) es exacta de manera razonable en soluciones acuosas con  $I_m \leq 0.1 \text{ mol/kg}$  si se elige el diámetro iónico  $a$  para dar un buen ajuste a los datos. Se encuentra que los valores de  $a$  por lo común varían de 3 a  $9 \text{ \AA}$  para sales inorgánicas comunes, los cuales son valores razonables para iones hidratados. Con una fuerza

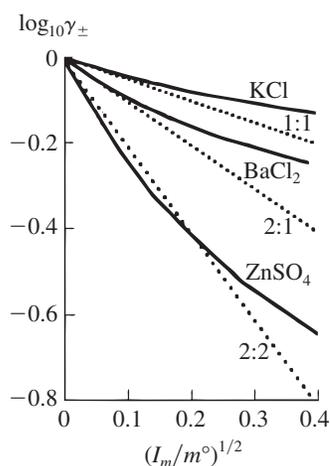


Figura 10.9

Gráficas de  $\log_{10} \gamma_{\pm}$  contra la raíz cuadrada de la fuerza iónica de algunos electrolitos acuosos a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. Las líneas punteadas muestran las predicciones de la ley límite de Debye-Hückel (10.65).

iónica dada, la teoría funciona mejor cuando  $z_+|z_-|$  disminuye; por ejemplo, en  $I_m = 0.1$  mol/kg, la teoría de Debye-Hückel es más confiable para electrolitos 1:1 que para electrolitos 2:2. En parte, esto se debe a la asociación iónica (sección 10.8).

Para eliminar el diámetro iónico  $a$  determinado de manera empírica de (10.64) se observa que, para  $a \approx 3 \text{ \AA}$ , se tiene  $0.328(a/\text{\AA}) \approx 1$ . En consecuencia, a menudo se simplifica (10.64) en

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.510z_+|z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I_m/m^\circ)^{1/2}} \quad \text{sol. ac. dil., } 25^\circ\text{C} \quad (10.67)$$

Las propiedades de soluciones electrolíticas muy diluidas con frecuencia no pueden medirse con la exactitud que se requiere. En consecuencia, aunque el intervalo de validez de la teoría de Debye-Hückel se limita a soluciones muy diluidas, la teoría es de gran importancia práctica porque permite extrapolar de manera confiable propiedades medidas de soluciones electrolíticas a la región de concentraciones muy bajas.

Al conocer los coeficientes de actividad de solución diluida  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  y  $\gamma_{\pm}$  a partir de la ecuación de Debye-Hückel, se conocen los potenciales químicos  $\mu_+$ ,  $\mu_-$  y  $\mu_i$  [ecuaciones (10.40) y (10.51)]. A partir de estos potenciales químicos, es posible deducir leyes límite para todas las demás propiedades termodinámicas iónicas y de electrolito, por ejemplo,  $\bar{V}_i$ ,  $\bar{H}_i$  y  $\bar{S}_i$ .

La figura 10.8 muestra que cuando la molalidad electrolítica  $m_i$  se incrementa desde cero, su coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}$  primero disminuye desde el valor diluido ideal 1 y después aumenta. El hecho de que  $\gamma_{\pm}$  sea menor que 1 en soluciones diluidas del electrolito significa que el potencial químico del electrolito  $\mu_i$  es menor que el que sería en una solución diluida ideal hipotética (sin interacción de soluto-soluto) con la misma composición, y esto significa una contribución de soluto inferior a  $G$  que en una solución diluida ideal [véanse las ecuaciones (10.51) y (10.54)]. Cada ion en la solución tiende a rodearse de iones de carga opuesta, y las atracciones electrostáticas entre los iones cargados de manera opuesta estabilizan la solución y disminuyen su  $G$ .

El aumento en los  $\gamma_{\pm}$  del electrolito en molalidades mayores quizá se deba a la hidratación de iones. La hidratación reduce la cantidad de moléculas de agua libres, lo que reduce la concentración efectiva de agua en la solución e incrementa la molalidad efectiva del electrolito, aumento que se refleja en el incremento en  $\gamma_{\pm}$ . Por ejemplo, en NaCl, evidencia experimental (Bockris y Reddy, sección 2.8) indica que el ion  $\text{Na}^+$  lleva cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  junto con él cuando se mueve a través de la solución y el ion  $\text{Cl}^-$  lleva dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  cuando se mueve. Así, cada mol de NaCl en solución se liga hasta 6 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Un kilogramo de agua contiene 55.5 moles. En una solución de NaCl acuosa de 0.1 mol/kg hay  $55.5 - 6(0.1) = 54.9$  moles de agua libre por kilogramo de solvente, por lo que aquí el efecto de la hidratación es ligero. Sin embargo, en una solución acuosa de 3 mol/kg de NaCl sólo hay  $55 - 18 = 37$  moles de agua libre por kilogramo de solvente, lo cual es una reducción sustancial.

### Coefficientes de actividad de electrolitos en altas concentraciones

Se han propuesto varios métodos para calcular los coeficientes de actividad de electrolitos en concentraciones más altas que las soluciones muy diluidas en las cuales se aplica la ecuación de Debye-Hückel.

Se ha encontrado empíricamente que la adición de un término lineal en  $I_m$  para la ecuación de Debye-Hückel (10.67) mejora la concordancia con el experimento en soluciones menos diluidas. Davies propuso la siguiente expresión que contiene parámetros no ajustables (Davies, pp. 39-43):

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51z_+|z_-| \left[ \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I_m/m^\circ)^{1/2}} - 0.30(I_m/m^\circ) \right] \quad \text{en } \text{H}_2\text{O a } 25^\circ\text{C} \quad (10.68)$$

La ecuación de Davies para  $\log_{10} \gamma_+$  (o  $\log_{10} \gamma_-$ ) se obtiene mediante la sustitución de  $z_+|z_-|$  en (10.68) con  $z_+^2$  (o  $z_-^2$ ). La modificación de Davies de la ecuación de Debye-Hückel suele tener un error de  $1\frac{1}{2}\%$  en  $I_m/m^\circ = 0.1$ . El término lineal en (10.68) ocasiona que  $\gamma_{\pm}$  descienda a un mínimo y después aumente conforme crece  $I_m$ , de acuerdo con el comportamiento en la figura 10.8. Cuando aumenta  $I_m/m^\circ$  arriba de 0.1, disminuye la concordancia de la ecuación de

Davies con el experimento; en  $I_m/m^\circ = 0.5$ , el error es por lo común de 5 a 10%. Es mejor usar valores experimentales de  $\gamma_{\pm}$ , especialmente para fuerzas iónicas arriba de 0.1 mol/kg, pero en ausencia de datos experimentales, la ecuación de Davies sirve para estimar  $\gamma_{\pm}$ . La ecuación de Davies predice que  $\gamma_{\pm}$  tendrá el mismo valor en una  $I_m$  dada para cualquier electrolito 1:1. En realidad, los valores de  $\gamma_{\pm}$  para electrolitos 1:1 son iguales sólo en el límite de alta dilución.

Al usar la ecuación de Debye-Hückel o de Davies en una solución que contiene varios electrolitos, note que *todos* los iones en la solución contribuyen a  $I_m$  en (10.59), pero que  $z_+$  y  $|z_-|$  en (10.67) y (10.68) se refieren a las cargas iónicas del electrolito particular para el cual se calcula  $\gamma_{\pm}$ .

En esta sección se suprimió cierta información acerca de la ecuación de Davies. La historia completa está en la sección 10.8.

### EJEMPLO 10.3 La ecuación de Davies

Con la ecuación de Davies estime  $\gamma_{\pm}$  en soluciones acuosas de  $\text{CaCl}_2$  a 25°C con molalidades de 0.001, 0.01 y 0.1 mol/kg.

Se tiene que  $I_m \equiv \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) = \frac{1}{2}(4m_+ + m_-)$  [ecuación (10.59)]; también, que  $m_+ = m_i$  y  $m_- = 2m_i$ , donde  $m_i$  es la molalidad estequiométrica de  $\text{CaCl}_2$ . La fuerza iónica es  $I_m = \frac{1}{2}(4m_i + 2m_i) = 3m_i$ . La ecuación de Davies (10.68) con  $z_+ = 2$ ,  $|z_-| = 1$  e  $I_m = 3m$  se convierte en

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -1.02(3m_i/m^\circ)^{1/2} / [1 + (3m_i/m^\circ)^{1/2}] + 0.92m_i/m^\circ$$

La sustitución de  $m_i/m^\circ = 0.001, 0.01$  y  $0.1$  da  $\gamma_{\pm} = 0.887, 0.722$  y  $0.538$ , respectivamente. Estos valores calculados pueden compararse con los valores experimentales de 0.888, 0.729 y 0.517 listados en la sección 10.6. [Con fines comparativos, la ecuación de Debye-Hückel (10.67) da 0.885, 0.707 y 0.435.]

#### Ejercicio

Con la ecuación de Davies estime  $\gamma_{\pm}$  a 25°C para a) 0.001 mol/kg de  $\text{AlCl}_3(ac)$  y b) 0.001 mol/kg de  $\text{CuSO}_4(ac)$ . [Respuestas: a) 0.781; b) 0.761.]

En la década de 1970, Meissner y colaboradores encontraron que  $\gamma_{\pm}$  de un electrolito fuerte en agua a 25°C se representaba con gran exactitud hasta intensidades iónicas de 10 o 20 mol/kg mediante una ecuación empírica que contenía sólo un parámetro (simbolizado con  $q$ ) cuyo valor es específico del electrolito (*Tester y Modell*, sección 12.6). Así, si se conoce un solo valor de  $\gamma_{\pm}$  en una molalidad no diluida, los coeficientes de actividad pueden calcularse sobre un amplio intervalo de molalidad. La ecuación de Meissner (llamada también ecuación de Kusik-Meissner) se presenta en el problema 10.40. Meissner y colaboradores también elaboraron procedimientos para permitir la dependencia de la temperatura de  $\gamma_{\pm}$  y para calcular valores de  $\gamma_{\pm}$  en soluciones de diversos electrolitos.

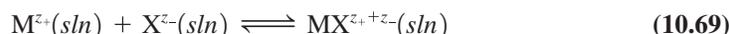
También en la década de 1970, Pitzer y colaboradores desarrollaron ecuaciones para calcular valores de  $\gamma_{\pm}$  en soluciones de electrolitos acuosas concentradas [*Pitzer* (1995), caps. 17 y 18; *Pitzer* (1991), cap. 3]. Aunque el enfoque de Pitzer se basa en una teoría de mecánica estadística de interacciones entre iones en la solución, sus ecuaciones tienen una dosis sustancial de empirismo, pues las formas matemáticas de algunos términos en las ecuaciones se eligieron de manera que las formas se ajustasen mejor a los datos. Además, las ecuaciones contienen parámetros cuyos valores no se calcularon teóricamente, sino que se eligieron para ajustar el coeficiente de actividad o los datos de coeficientes osmóticos para el electrolito o electrolitos en cuestión.

Las ecuaciones de Pitzer son muy populares y se han aplicado al estudio de equilibrios de reacción y solubilidad en sistemas como el agua de mar, el Mar Muerto, lagos, salmueras de campos petroleros y aguas ácidas de drenajes mineros con excelentes resultados. El valor de las ecuaciones de Pitzer reside en soluciones de varios electrolitos, donde su desempeño suele ser mejor que el del modelo de Meissner (*J. F. Zemaitis et al., Handbook of Aqueous Electrolytes*, Design Institute for Physical Property Data, 1986).

Para soluciones de electrolito multicomponente con intensidades iónicas arriba de 10 o 15 mol/kg, las ecuaciones de Pitzer no suelen aplicarse. Concentraciones iónicas tan altas ocurren en aerosoles atmosféricos, como el aerosol marino, donde la evaporación del agua produce soluciones supersaturadas en NaCl. (El flujo de la sal marina entre los océanos y la atmósfera se estima en  $10^{15}$  g por año.) Pitzer y colaboradores desarrollaron una versión de las ecuaciones de Pitzer que se basa en las fracciones molares en vez de las molalidades y que se aplica a concentraciones en extremo elevadas [véase *Pitzer* (1995), pp. 308-316].

## 10.8 ASOCIACIÓN IÓNICA

En la sección 10.5 se supuso que existía un electrolito fuerte en una solución acuosa por completo en forma de iones. En realidad, esta imagen es incorrecta, y (excepto por los electrolitos 1:1) hay una cantidad importante de asociación entre iones cargados opuestamente en solución para producir pares de iones. Para un electrolito verdadero, se empieza con iones en el cristal, se obtienen iones solvatados en solución cuando el cristal se disuelve y luego se obtiene un mayor grado de asociación de iones solvatados para formar pares de iones en solución. El equilibrio de formación de los pares iónicos es



Por ejemplo, en una solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(ac)$ , (10.69) se lee  $\text{Ca}^{2+}(ac) + \text{NO}_3^-(ac) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{NO}_3)^+(ac)$ .

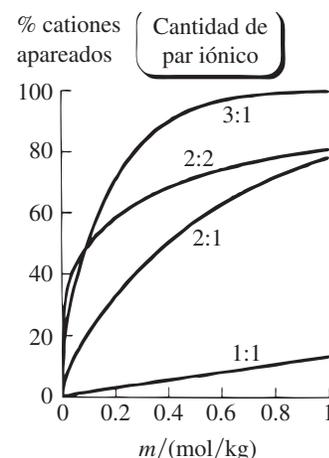
Bjerrum introdujo el concepto de pares iónicos en 1926 (*Bockris y Reddy*, vol. I, sección 3.8; *Davies*, cap. 15). Bjerrum propuso (un poco arbitrariamente) que dos iones cargados de manera opuesta lo bastante cerca para que la energía potencial de atracción entre ellos fuera mayor en magnitud que  $2kT$  [donde  $k$  es la constante de Boltzmann (3.57)] se considerará un par iónico. Usó un modelo similar al de Debye y Hückel para encontrar una expresión teórica relativa al grado de asociación en pares iónicos como función de la concentración de electrolito,  $z_+$ ,  $z_-$ ,  $T$ ,  $\epsilon_r$ , y el diámetro iónico medio  $a$ . Su teoría indicaba que, en el agua, la asociación en pares iónicos suele ser insignificante para electrolitos 1:1, pero es sustancial para electrolitos con valores más altos de  $z_+|z_-|$ , incluso en bajas concentraciones. Cuando  $z_+$  y  $|z_-|$  aumentan, la magnitud de la atracción electrostática interiónica aumenta, y la asociación iónica también.

El solvente  $\text{H}_2\text{O}$  tiene una constante dieléctrica alta (debido a la polaridad de la molécula de agua). En solventes con valores menores de  $\epsilon_r$ , la magnitud de la energía de atracción electrostática es mayor que en las soluciones acuosas. En consecuencia, la formación de pares iónicos en estos solventes es mayor que en el agua. Incluso en electrolitos 1:1, la formación de pares iónicos es importante en solventes con constantes dieléctricas bajas.

La asociación iónica reduce el número de iones en solución y en consecuencia disminuye la conductividad eléctrica de la solución. Por ejemplo, en soluciones de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se asocian para formar pares iónicos  $\text{CaSO}_4$  neutros. En soluciones de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  forman pares iónicos  $\text{MgF}^+$ . El grado de asociación en una solución electrolítica se determina mejor a partir de mediciones de conductividad en la solución (sección 15.6). Por ejemplo, se encuentra que  $\text{MgSO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  se asocia 10% a 0.001 mol/kg;  $\text{CuSO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  se asocia 35% a 0.01 mol/kg y 57% a 0.1 mol/kg. A partir de datos de conductividad es posible calcular la constante de equilibrio para la reacción de asociación iónica  $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftharpoons MX^{z_+z_-}$ . Los datos de conductividad indican que para electrolitos 1:1 la asociación iónica no es importante en soluciones acuosas diluidas, pero es algunas veces significativa en soluciones acuosas concentradas; para la mayoría de los electrolitos con valores de  $z_+|z_-|$  más altos, la asociación iónica es importante en soluciones acuosas tanto diluidas como concentradas. En el límite de dilución infinita, el grado de asociación tiende a cero. En la figura 10.10 se grafica el porcentaje de cationes en pares iónicos contra la molalidad en soluciones acuosas para electrolitos típicos 1:1, 2:1, 2:2 y 3:1.

Las mediciones de conductividad muestran que las conclusiones cualitativas de la teoría de Bjerrum suelen ser correctas, pero que algunas veces no concuerdan con los datos experimentales.

Los pares iónicos deben distinguirse de los iones complejos. La formación de iones complejos es común en soluciones acuosas de haluros de metales de transición. En los iones complejos



**Figura 10.10**

Cantidades típicas de par iónico en agua a  $25^\circ\text{C}$  contra molalidad. (Véanse los problemas 11.17 y 11.22 en cuanto al método para calcular estas curvas.)

$\text{AgCl}(ac)$  y  $\text{AgCl}_2^-(ac)$ , los iones  $\text{Cl}^-$  están en contacto directo con el ion  $\text{Ag}^+$  y cada enlace  $\text{Ag}-\text{Cl}$  tiene una cantidad sustancial de carácter covalente. En cambio, los iones positivo y negativo de un par iónico suelen retener al menos parte de su envoltura solvente y se mantienen unidos por medio de fuerzas iónicas (electrostáticas). El espectro de absorción de la solución con frecuencia sirve para distinguir entre la formación de pares iónicos y la de iones complejos. En algunas soluciones hay tanto pares iónicos como iones complejos.

### Termodinámica de par iónico

Al tener en cuenta la formación de pares iónicos  $\text{MX}^{z_+z_-}$  [ecuación (10.69)], el tratamiento termodinámico de una solución que contiene  $n_i$  moles de electrolito fuerte en la sección 10.5  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  en el solvente A se modifica como sigue.

Sean  $n_A, n_+, n_-$  y  $n_{PI}$  y  $\mu_A, \mu_+, \mu_-$  y  $\mu_{PI}$  los números de moles y los potenciales químicos de A,  $\text{M}^{z_+}$ ,  $\text{X}^{z_-}$  y  $\text{MX}^{z_+z_-}$ , respectivamente. Con los pares iónicos incluidos, la ecuación de Gibbs (10.36) se vuelve

$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_{PI} dn_{PI} \quad (10.70)$$

Si no se formaron pares iónicos, los números de moles de cationes y aniones a partir de  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  serían  $n_+ = \nu_+ n_i$  y  $n_- = \nu_- n_i$  [ecuación (10.33)]. Con la formación de pares iónicos, el número de moles de cationes y aniones se reduce cada uno en  $n_{PI}$  [ecuación (10.69)]:

$$n_+ = \nu_+ n_i - n_{PI}, \quad n_- = \nu_- n_i - n_{PI} \quad (10.71)$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + \mu_+(\nu_+ dn_i - dn_{PI}) + \mu_-(\nu_- dn_i - dn_{PI}) + \mu_{PI} dn_{PI}$$

El uso de la condición de equilibrio  $\mu_{PI} = \mu_+ + \mu_-$  para la reacción de formación de pares iónicos (10.69) simplifica  $dG$  en

$$dG = -S dT + V dP + \mu_A dn_A + (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_i \quad (10.72)$$

que es la misma que (10.37) en ausencia de pares iónicos.

El potencial químico  $\mu_i \equiv (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$  del electrolito como un todo es así el mismo que (10.38). Por tanto, la ecuación (10.46) para  $\mu_i$  aún es válida. Sin embargo, se alteraron las molalidades  $m_+$  y  $m_-$  en (10.46). Sea  $\alpha$  la fracción de los iones  $\text{M}^{z_+}$  que *no* se asociaron con iones  $\text{X}^{z_-}$  para formar pares de iones. Si no ocurren pares iónicos, el número de moles de  $\text{M}^{z_+}$  en solución sería  $\nu_+ n_i$ , donde  $n_i$  es el número de moles de  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  para preparar la solución. Con pares iónicos, el número de moles de  $\text{M}^{z_+}$  en solución es  $n_+ = \alpha \nu_+ n_i$ . Hay un total de  $\nu_+ n_i$  moles de M en la solución, presentes en parte como iones  $\text{M}^{z_+}$  y en parte como pares iónicos  $\text{MX}^{z_+z_-}$  [ecuación (10.71)]. En consecuencia, el número de moles de pares iónicos es

$$n_{PI} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i - \alpha \nu_+ n_i = (1 - \alpha) \nu_+ n_i \quad (10.73)$$

Un total de  $\nu_- n_i$  moles de X está presente, en parte como  $\text{X}^{z_-}$  y en parte en los pares iónicos. Por tanto, el número de moles de  $\text{X}^{z_-}$  es

$$n_- = \nu_- n_i - n_{PI} = [\nu_- - (1 - \alpha) \nu_+] n_i \quad (10.74)$$

Al dividir las ecuaciones de  $n_+$  y  $n_-$  entre la masa del solvente, se obtienen las molalidades

$$m_+ = \alpha \nu_+ m_i, \quad m_- = [\nu_- - (1 - \alpha) \nu_+] m_i \quad (10.75)$$

La sustitución de estas molalidades en la ecuación (10.46) para  $\mu_i$  y el uso de (10.45) y (10.50) para  $\nu$  y  $\nu_{\pm}$  da (después de un poco de álgebra; problema 10.43)

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \nu RT \ln (\nu_{\pm} \gamma_{\pm}^{\dagger} m_i / m^{\circ}) \quad \text{electrolito fuerte} \quad (10.76)$$

$$\gamma_{\pm}^{\dagger} \equiv \alpha^{\nu_+/\nu} [1 - (1 - \alpha)(\nu_+/\nu_-)]^{\nu_-/\nu} \gamma_{\pm}, \quad (\gamma_{\pm}^{\dagger})^{\infty} = 1 \quad (10.77)$$

donde la cruz indica que  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$  tiene en cuenta la formación de pares iónicos. El valor de dilución infinita de  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$  proviene de su definición en (10.77) y de  $\gamma_{\pm}^{\infty} = 1$  [ecuación (10.47)], y del hecho de que el grado de asociación iónica tiende a cero en dilución infinita ( $\alpha^{\infty} = 1$ ). Si  $\nu_+ = \nu_-$ , entonces  $\gamma_{\pm}^{\dagger} = \alpha \gamma_{\pm}$  (problema 10.42).

La ecuación (10.76) difiere de (10.51) para un electrolito sin asociación iónica por la sustitución de  $\gamma_{\pm}$  por  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ . La comparación entre (10.51) y (10.76) muestra que

$$\gamma_{\pm}^{\dagger} = \gamma_{\pm} \quad \text{si no hay par iónico}$$

Este resultado también se cumple al poner  $\alpha = 1$  en (10.77).

No siempre se conoce el grado de asociación iónica, por lo que  $\alpha$  en (10.77) quizá no se conozca. Por tanto, se mide (véase la sección 10.6) y se tabula  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$  en lugar de  $\gamma_{\pm}$  para electrolitos fuertes. El coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$  se desvía de 1 debido a *a)* desviaciones de la solución del comportamiento diluido ideal y *b)* la formación de pares iónicos, lo cual hace a  $\alpha$  en (10.77) menor que 1. Aunque es en realidad  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$  el que se tabula para electrolitos fuertes, las tablas (como la 10.2) usan el símbolo  $\gamma_{\pm}$  para  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ . Pero en rigor,  $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^{\dagger}$  sólo cuando no hay formación de pares iónicos.

Tomar en cuenta la asociación iónica mejora la exactitud de la ecuación de Debye-Hückel. La formación de pares iónicos reduce el número de iones en la solución. Al calcular la fuerza iónica, no se incluyen los iones que se asocian para formar pares iónicos neutros. Asimismo, se usa (10.77) para relacionar el coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}$  calculado por la teoría de Debye-Hückel con el coeficiente de actividad observado experimentalmente  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ . Deben seguirse estos procedimientos cuando se usa la ecuación de Davies. (Véase el problema 10.46.) El ejemplo de la ecuación de Davies (ejemplo 10.3) ignoró la asociación iónica. Es una aproximación razonablemente buena para las soluciones diluidas en ese ejemplo.

Tomar en cuenta la asociación iónica complica de manera considerable los cálculos en una solución de varios electrolitos, pues hay que considerar y resolver muchos equilibrios de par iónico. Las constantes de equilibrio para reacciones de asociación iónica a menudo no se conocen con precisión. Además, el apareamiento iónico no puede tomar en cuenta por completo todos los efectos de la asociación iónica porque, en altas concentraciones de iones con  $|z| > 1$ , tres iones pueden asociarse entre sí para formar iones triples. Para evitar las complicaciones que presentan los pares iónicos, algunos autores prefieren ignorarlos. Así, el modelo de Pitzer de la sección 10.7 supone que no hay pares iónicos. Se eligen los parámetros de Pitzer para ajustar los datos de los coeficientes de actividad experimental, por lo que los valores de estos parámetros incorporan implícitamente los efectos del apareamiento iónico. Algunos autores han usado las ecuaciones de Pitzer teniendo en cuenta en forma explícita la formación de par iónico para obtener mejores resultados que los que se dan con estas ecuaciones cuando se ignora el par iónico [véase *Pitzer* (1991), pp. 294, 306, 307]. Cuando lo anterior se hace, los parámetros de Pitzer se modifican a partir de sus valores usuales.

Las ecuaciones de Pitzer y Meissner no consideran de manera explícita el par iónico y por ello se calcula  $I_m$  en estas ecuaciones suponiendo que cada electrolito fuerte está presente únicamente como ion, y estas ecuaciones están diseñadas para producir el coeficiente de actividad observado experimentalmente  $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ .

Una revisión del par iónico concluyó que “los pares iónicos pueden tratarse como especies reales en la solución” y que “cuando al menos uno de los iones del par tiene una carga mayor que 1, el apareamiento iónico puede ser una realidad en la mayoría de los solventes” [Y. Marcus y G. Hefter, *Chem. Rev.*, **106**, 4585 (2006)].

## 10.9 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE ESTADO ESTÁNDAR DE LOS COMPONENTES DE UNA SOLUCIÓN

Para tratar el equilibrio químico en una solución, se desea tabular propiedades termodinámicas de estado estándar de sustancias en solución. ¿Cómo se determinan estas propiedades?

### Soluciones no electrolíticas

Para soluciones no electrolíticas donde se usa la Convención I, los estados estándar son las sustancias puras, y se sabe determinar propiedades de estado normal de sustancias puras (véase el capítulo 5).

Para solutos sólidos y gaseosos, la escala de molalidad es lo más común. La energía de Gibbs estándar de formación y la entalpía estándar de formación de la sustancia  $i$  en solución en temperatura  $T$  se definen por medio de

$$\Delta_f G_T^\circ(i, sln) \equiv \mu_{m,i}^\circ(T, P^\circ) - G_{\text{elem}}^\circ(T) \quad (10.78)$$

$$\Delta_f H_T^\circ(i, sln) \equiv \bar{H}_{m,i}^\circ(T, P^\circ) - H_{\text{elem}}^\circ(T) \quad (10.79)$$

donde  $i, sln$  indican la sustancia  $i$  en solución en algún solvente particular,  $\mu_{m,i}^\circ$  y  $\bar{H}_{m,i}^\circ$  son la energía de Gibbs molar parcial de estado estándar en la escala de molalidad y la entalpía de  $i$  en la solución, y  $G_{\text{elem}}^\circ$  y  $H_{\text{elem}}^\circ$  son la energía de Gibbs estándar y la entalpía estándar de los elementos puros y separados necesarios para formar un mol de compuesto  $i$ . Una manera de determinar propiedades termodinámicas en la escala de molalidad de estado estándar es a partir de datos de solubilidad; el hecho de que  $\mu_i$  en una solución saturada sea igual a  $\mu_i^*$  permite relacionar las propiedades en solución con las propiedades de sustancia pura. El siguiente ejemplo muestra cómo hacerlo.

### EJEMPLO 10.4 Propiedades de estado estándar de un soluto

La molalidad de una solución saturada de sacarosa en agua a 25°C y 1 bar es 6.05 mol/kg. Las mediciones de presión de vapor y la ecuación de Gibbs-Duhem dan  $\gamma_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 2.87$  en la solución saturada. Para sacarosa pura a 25°C,  $\Delta_f G^\circ = -1544$  kJ/mol,  $\Delta_f H^\circ = -2221$  kJ/mol, y  $S_m^\circ = 360$  J/(mol K). A 25°C y 1 bar, el calor diferencial de solución de sacarosa en agua en dilución infinita es 5.9 kJ/mol. Determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\bar{S}_{298}^\circ$  para  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(ac)$ .

Con la condición de igualdad de potenciales químicos en equilibrio de fases, se iguala  $\mu$  de sacarosa pura con  $\mu$  de la sacarosa en la solución saturada.  $\mu$  de la sacarosa en solución está dada por  $\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + RT \ln(\gamma_{m,i} m_i / m^\circ)$  [ecuación (10.28)], y se tiene

$$G_{m,i}^*(T, P^\circ) = \mu_{m,i}^\circ(T, P^\circ) + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}} / m^\circ) \quad (10.80)$$

donde  $\gamma_{m,i,\text{sat}}$  y  $m_{i,\text{sat}}$  son el coeficiente de actividad de sacarosa y su molalidad en la solución saturada,  $m^\circ \equiv 1$  mol/kg, y  $G_{m,i}^*$  es la  $G$  molar de la sacarosa pura. La sustracción de  $G_{\text{elem}}(T, P^\circ)$  de cada lado de la ecuación (10.80) produce

$$G_{m,i}^* - G_{\text{elem}} = \mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}} + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}} / m^\circ)$$

El lado izquierdo de esta ecuación es por definición  $\Delta_f G^\circ$  de sacarosa pura;  $\mu_{m,i}^\circ - G_{\text{elem}}$  en el lado derecho es  $\Delta_f G^\circ$  de sacarosa( $ac$ ) [ecuación (10.78)]. Por tanto,

$$\Delta_f G^\circ(i^*) = \Delta_f G^\circ(i, sln) + RT \ln(\gamma_{m,i,\text{sat}} m_{i,\text{sat}} / m^\circ) \quad (10.81)$$

$$-1544 \text{ kJ/mol} = \Delta_f G^\circ(\text{sacarosa}, ac) + [8.314 \text{ J/(mol K)}] (298 \text{ K}) \ln(2.87 \times 6.05)$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{sacarosa}, ac) = -1551 \text{ kJ/mol}$$

Para determinar  $\Delta_f H^\circ$  de sacarosa( $ac$ ), se empieza con  $\Delta H_{\text{dif}}^\circ$  de sacarosa, que es la diferencia a 1 bar entre la entalpía molar parcial de sacarosa en agua en dilución infinita y la entalpía molar de sacarosa pura:  $\Delta H_{\text{dif},i}^\circ = \bar{H}_i^\circ - H_{m,i}^*$  [ecuación (9.38)]. Pero  $\bar{H}_i^\circ = \bar{H}_{m,i}^\circ$  (problema 10.22), por lo que

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{dif},i}^\circ &= \bar{H}_i^\circ - H_{m,i}^* = \bar{H}_{m,i}^\circ - H_{m,i}^* = (\bar{H}_{m,i}^\circ - H_{\text{elem}}^\circ) - (H_{m,i}^* - H_{\text{elem}}^\circ) \\ \Delta H_{\text{dif},i}^\circ &= \Delta_f H^\circ(i, sln) - \Delta_f H^\circ(i^*) \end{aligned} \quad (10.82)$$

$$5.9 \text{ kJ/mol} = \Delta_f H^\circ(\text{sacarosa}, ac) - (-2221 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{sacarosa}, ac) = -2215 \text{ kJ/mol}$$

Con

$$\Delta_f G^\circ(i, sln) = \Delta_f H^\circ(i, sln) - T \Delta_f S^\circ(i, sln) \quad (10.83)$$

se encuentra  $\bar{S}_{298}^\circ(\text{sacarosa}, ac) = 408$  J/(mol K) (problema 10.48).

### Ejercicio

Reste a  $\mu_i^\circ = \bar{H}_i^\circ - T\bar{S}_i^\circ$  [ecuación (9.28)] las propiedades termodinámicas de estado estándar de los elementos para obtener la ecuación (10.83).

## Soluciones de electrolitos

Las propiedades termodinámicas de estado estándar para solutos electrolíticos se determinan por el mismo método que para sacarosa(*ac*) en el ejemplo anterior. Para un electrolito en solución,  $\mu_i = \mu_{m,i}^\circ + \nu RT \ln(\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)$  [ecuación (10.51)]. Al igualar  $\mu_i$  en una solución saturada con  $\mu$  del electrolito sólido puro se llega a la siguiente ecuación [análoga a (10.81)] para el electrolito *i*:

$$\Delta_f G^\circ(i^*) = \Delta_f G^\circ(i, sln) + \nu RT \ln(\nu_\pm \gamma_{\pm, sat} m_{i, sat}/m^\circ) \quad (10.84)$$

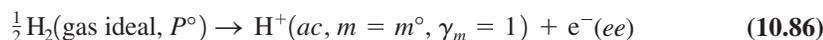
A partir de (10.82) y (10.83) es posible encontrar  $\Delta_f H^\circ$  y  $\bar{S}^\circ$  del electrolito *i* en solución.

En soluciones de electrolito, es posible trabajar con propiedades termodinámicas ( $\mu_i$ ,  $\bar{H}_i$ ,  $\bar{S}_i$ , etc.) del electrolito como un todo, y estas propiedades se determinan de manera experimental. Suponga que se tienen 30 cationes comunes y 30 aniones comunes. Esto significa que deben medirse las propiedades termodinámicas de 900 electrolitos en agua. Si se pudieran determinar los potenciales químicos de un ion individual  $\mu_+$  y  $\mu_-$ , se necesitarían medir valores de sólo 60 iones, pues  $\mu_i$  de un electrolito se determina a partir de  $\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$  [ecuación (10.38)]. Por desgracia, no es fácil medir los potenciales químicos de un ion único. Lo que se hace es asignar valores arbitrarios a las propiedades termodinámicas del ion  $H^+$  acuoso. Las propiedades termodinámicas de otros iones acuosos se tabulan entonces respecto de  $H^+(ac)$ .

La convención adoptada es que  $\Delta_f G^\circ$  del ion  $H^+$  acuoso es cero en cualquier temperatura:

$$\Delta_f G_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \quad \text{por convención} \quad (10.85)$$

La reacción de formación de  $H^+(ac)$  en su estado estándar en temperatura *T* y presión de 1 bar  $\equiv P^\circ$  a partir de gas  $H_2$  en su estado estándar es



donde  $e^-$  (*ee*) indica 1 mol de electrones en algún estado estándar particular, que se dejará sin especificar. Cualquiera que sea el valor de  $\Delta G^\circ$  para (10.86), dicho valor se cancelará al calcular cambios de las propiedades termodinámicas de reacciones iónicas en soluciones acuosas. El valor de  $\Delta G^\circ$  para (10.86) no se cancelará en cálculos relativos a reacciones que implican transporte de iones de una fase a otra, por ejemplo, la reacción  $H^+(g) \rightarrow H^+(ac)$ , o en semirreacciones, por ejemplo, (10.86). Por consiguiente, la convención (10.85) no sirve para calcular cantidades termodinámicas de reacciones de transportes de iones o semirreacciones. No es fácil estudiar este tipo de reacciones de modo experimental, pero se analizan de modo teórico mediante mecánica estadística.

Se tiene  $d \Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$ . Como  $\Delta G^\circ$  en (10.86) se toma como cero en cualquier temperatura,  $d \Delta G^\circ/dT$  en (10.86) es igual a cero y  $\Delta S^\circ$  para la reacción de formación de  $H^+(ac)$  (10.86) es cero en cualquier temperatura:

$$\Delta_f S_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \quad \text{por convención} \quad (10.87)$$

También se tiene, para la reacción (10.86),  $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ = 0 + 0 = 0$ . En consecuencia,

$$\Delta_f H_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \quad \text{por convención} \quad (10.88)$$

En tablas de propiedades termodinámicas de iones, la entropía de estado estándar y la capacidad calorífica de  $H^+(ac)$  en cualquier temperatura se toma como cero por convención:

$$\bar{S}_T^\circ[H^+(ac)] = 0 \quad \text{por convención} \quad (10.89)$$

$$\bar{C}_{P,T}^\circ[H^+(ac)] = 0 \quad \text{por convención} \quad (10.90)$$

Tras adoptar convenciones para  $H^+(ac)$ , es posible encontrar propiedades termodinámicas de iones acuosos relativas a las de  $H^+(ac)$  de la manera siguiente. La ecuación (10.44) da para el electrolito *i* con fórmula  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  en solución:  $\mu_i^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ$ , donde se usó la escala de molalidad. La resta de  $G_{\text{elem}}^\circ$  de cada lado de esta ecuación y el uso de (10.78) y las ecuaciones correspondientes para los iones produce

$$\Delta_f G^\circ[i(ac)] = \nu_+ \Delta_f G_+^\circ + \nu_- \Delta_f G_-^\circ \quad (10.91)$$

donde  $\Delta_f G_+^\circ$  y  $\Delta_f G_-^\circ$  son las  $\Delta_f G^\circ$  del catión y el anión en solución. Por ejemplo,  $\Delta_f G_T^\circ[BaCl_2(ac)] = \Delta_f G_T^\circ[Ba^{2+}(ac)] + 2 \Delta_f G_T^\circ[Cl^-(ac)]$ .

Se obtienen relaciones similares a partir de la ecuación (10.44) para  $\bar{S}^\circ$  y  $\Delta_f H^\circ$  (problema 10.54):

$$\bar{S}^\circ[i(ac)] = \nu_+ \bar{S}_+^\circ + \nu_- \bar{S}_-^\circ \quad (10.92)$$

$$\Delta_f H^\circ[i(ac)] = \nu_+ \Delta_f H_+^\circ + \nu_- \Delta_f H_-^\circ \quad (10.93)$$

En el problema 9.16 se usó la relación  $\bar{V}_i^\circ = \nu_+ \bar{V}_+^\circ + \nu_- \bar{V}_-^\circ$  (equivalente a  $\bar{V}_i^\circ = \nu_+ \bar{V}_+^\circ + \nu_- \bar{V}_-^\circ$ ). En estas ecuaciones, el estado estándar para un ion es el estado ficticio con  $m/m^\circ$  y  $\gamma_m$  de ese ion igual a 1.

Las propiedades del electrolito  $i$  en el lado izquierdo de las ecuaciones (10.91) a (10.93) se determinan de manera experimental. Observaciones sobre el electrolito  $H_{\nu_+} X_{\nu_-}(ac)$  junto con las convenciones de  $H^+(ac)$  dan las propiedades termodinámicas de  $X^{z-}(ac)$  relativas a las de  $H^+(ac)$ . Luego, las observaciones sobre  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}(ac)$  dan las propiedades de  $M^{z+}(ac)$ . Por ejemplo, véanse los problemas 10.57 y 10.58.

En el apéndice se listan valores de propiedades termodinámicas convencionales de estado estándar de algunos iones en agua a 25°C.

Las propiedades termodinámicas (10.91) a (10.93) para un electrolito como un todo en solución acuosa se indican por la designación del estado  $ai$  (de acuoso e ionizado) en las tablas NBS (sección 5.9). Las propiedades termodinámicas para pares iónicos, iones complejos e iones simples en soluciones acuosas se indican por medio de  $ao$  (acuoso y no desasociado). Así, las tablas NBS dan a 298 K  $\Delta_f G^\circ[\text{ZnSO}_4(ai)] = -891.6$  kJ/mol para el electrolito ionizado  $\text{ZnSO}_4$  [ecuación (10.91)] y  $\Delta_f G^\circ[\text{ZnSO}_4(ao)] = -904.9$  kJ/mol para el par iónico  $\text{ZnSO}_4(ac)$  (sección 10.8).

Debido al fuerte ordenamiento producido por la hidratación de iones,  $\Delta S^\circ$  para disolver una sal en agua es algunas veces negativo, aunque se destruye un cristal muy ordenado de baja entropía y se produce una mezcla a partir de dos sustancias puras.

## 10.10 MEZCLAS DE GASES NO IDEALES

### Mezclas de gases no ideales

El **estado estándar** del componente  $i$  de una mezcla de gases no ideales se toma como gas puro  $i$  en la temperatura  $T$  de la mezcla y 1 bar de presión, de modo que  $i$  exhibe comportamiento de gas ideal. Ésta es la misma elección de estado estándar que la de la sección 5.1 para un gas no ideal y la sección 6.1 para un componente de una mezcla de gases ideales. Las propiedades termodinámicas de este estado estándar ficticio se calculan una vez que se conoce el comportamiento del gas real.

La **actividad**  $a_i$  de un componente de una mezcla de gases no ideales se define como en (10.3):

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \quad (10.94)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico del gas  $i$  en la mezcla y  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de  $i$  en el estado estándar. Se toman logaritmos y se tiene, de manera similar a (10.4),

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (10.95)$$

La elección del estado estándar (con  $P = 1$  bar) hace que  $\mu_i^\circ$  dependa sólo de  $T$  para un componente de una mezcla de gases no ideales.

La **fugacidad**  $f_i$  de un componente de cualquier mezcla de gases se define como  $f_i \equiv a_i \times 1$  bar:

$$f_i/P^\circ = a_i \quad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (10.96)$$

Como  $a_i$  es adimensional,  $f_i$  tiene unidades de presión. Como  $\mu_i$  en (10.94) es una propiedad intensiva que depende de  $T$ ,  $P$  y de las fracciones molares de la mezcla,  $f_i$  es una función de estas variables:  $f_i = f_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$ . La ecuación (10.95) se convierte en

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P^\circ) \quad (10.97)^*$$

Para una mezcla de gases ideales, (6.4) se lee

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$$

La comparación con (10.97) muestra que la fugacidad  $f_i$  desempeña el mismo papel en una mezcla de gases no ideales que la presión parcial  $P_i$  en una mezcla de gases ideales. La mecánica estadística muestra que, en el límite de presión cero,  $\mu_i$  se aproxima a  $\mu_i^{\text{id}}$ . Además,  $\mu_i^\circ$  en (10.97) es lo mismo que  $\mu_i^\circ$  en una mezcla de gases ideales. Por tanto,  $f_i$  en (10.97) debe aproximarse a  $P_i$  en el límite cuando la presión de la mezcla  $P$  tiende a cero y el gas se vuelve ideal:

$$f_i \rightarrow P_i \text{ cuando } P \rightarrow 0 \quad \text{o} \quad \lim_{P \rightarrow 0} (f_i/P_i) = 1 \quad (10.98)$$

La presión parcial  $P_i$  del gas  $i$  en una mezcla de gases no ideales (o ideales) se define como  $P_i \equiv x_i P$  [ecuación (1.23)]. La desviación de la fugacidad  $f_i$  de  $i$  respecto de la presión parcial  $P_i$  en una mezcla de gases se mide mediante el **coeficiente de fugacidad**  $\phi_i$  (fi  $i$ ) del gas  $i$ . La definición de  $\phi_i$  es  $\phi_i \equiv f_i/P_i \equiv f_i/x_i P$ , por lo que

$$f_i = \phi_i P_i = \phi_i x_i P \quad (10.99)*$$

Al igual que  $f_i$ ,  $\phi_i$  es una función de  $T$ ,  $P$  y las fracciones molares. (No hay conexión entre el coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  y el coeficiente osmótico  $\phi$  de la sección 10.6.)

Para una mezcla de gases ideales,  $f_i = P_i$  y  $\phi_i = 1$  para cada componente.

Al restar  $\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$  de (10.97) se obtiene  $\ln (f_i/P_i) = (\mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT$  o  $f_i = P_i \exp[(\mu_i - \mu_i^{\text{id}})/RT]$ . La presión normal  $P^\circ$  no aparece en esta ecuación, de modo que  $f_i$  y  $\phi_i$  ( $\equiv f_i/P_i$ ) son independientes de la elección de la presión del estado estándar  $P^\circ$ .

El formalismo de las fugacidades y de los coeficientes de fugacidad no es de valor a menos que las  $f_i$  y las  $\phi_i$  se determinen a partir de datos experimentales. A continuación se mostrará cómo hacer esto. La ecuación (9.31) se lee  $(\partial\mu_i/\partial P)_{T, n_j} = \bar{V}_i$ . En consecuencia,  $d\mu_i = \bar{V}_i dP$  con  $T$  y  $n_j$  constantes, donde  $n_j$  constante significa que todos los números de moles inclusive  $n_i$  se mantienen fijos. La ecuación (10.97) da  $d\mu_i = RT d \ln f_i$  con  $T$  y  $n_j$  constantes. Al igualar estas dos expresiones para  $d\mu_i$ , se tiene  $RT d \ln f_i = \bar{V}_i dP$  y

$$d \ln f_i = (\bar{V}_i/RT) dP \quad T, n_j \text{ const.} \quad (10.100)$$

Como  $f_i = \phi_i x_i P$  [ecuación (10.99)], se tiene  $\ln f_i = \ln \phi_i + \ln x_i + \ln P$  y  $d \ln f_i = d \ln \phi_i + d \ln P = d \ln \phi_i + (1/P) dP$ , pues  $x_i$  es constante en composición constante. Así, (10.100) se vuelve

$$d \ln \phi_i = (\bar{V}_i/RT) dP - (1/P) dP$$

$$\ln \frac{\phi_{i,2}}{\phi_{i,1}} = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T, n_j \text{ const.}$$

donde se integró del estado 1 al 2. En el límite  $P_i \rightarrow 0$ , se tiene  $\phi_{i,1} \rightarrow 1$  [ecuación (10.98)], y el resultado final es

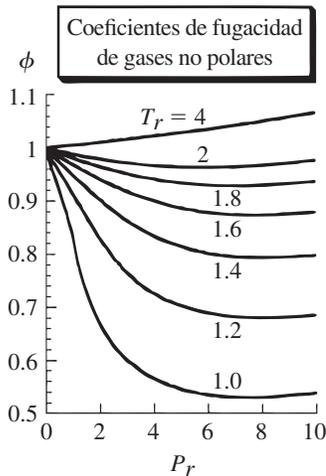
$$\ln \phi_{i,2} = \int_0^{P_2} \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T, n_j \text{ const.} \quad (10.101)$$

Para determinar el coeficiente de fugacidad del gas  $i$  en una mezcla con temperatura  $T$ , presión (total)  $P_2$  y una cierta composición, se mide el volumen molar parcial  $\bar{V}_i$  en la mezcla como función de la presión. Después se grafica  $\bar{V}_i/RT - 1/P$  contra  $P$  y se mide el área bajo la curva de  $P = 0$  a  $P = P_2$ . Una vez que se conoce  $\phi_{i,2}$ ,  $f_{i,2}$  se determina a partir de (10.99). Una vez encontradas las fugacidades  $f_i$  para un intervalo de  $T$ ,  $P$  y composición, se conocen los potenciales químicos  $\mu_i$  en la ecuación (10.97) para este intervalo. A partir de los  $\mu_i$  es posible calcular todas las propiedades termodinámicas de la mezcla.

### Gas no ideal puro

Para el caso especial de una mezcla de gases no ideales de un componente, es decir, un gas no ideal puro, el volumen molar parcial  $\bar{V}_i$  se vuelve el volumen molar  $V_m$  del gas, y las ecuaciones (10.97), (10.98), (10.99) y (10.101) se vuelven

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln (f/P^\circ) \quad (10.102)$$



**Figura 10.11**

Coefficientes de fugacidad típicos  $\phi$  de gases no polares como función de variables reducidas.

$$f = \phi P, \quad f \rightarrow P \text{ como } P \rightarrow 0 \quad (10.103)$$

$$\ln \phi_2 = \int_0^{P_2} \left( \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T \text{ const.} \quad (10.104)$$

donde  $f$  es una función de  $T$  y  $P$ ;  $f = f(T, P)$ .

La integral en (10.104) se evalúa a partir de valores medidos de  $V_m$  contra  $P$  (problema 10.64) o a partir de una ecuación de estado. El uso de la ecuación virial (8.5) en (10.104) da el resultado sencillo (problema 10.60)

$$\ln \phi = B^{\dagger}(T)P + \frac{1}{2}C^{\dagger}(T)P^2 + \frac{1}{3}D^{\dagger}(T)P^3 + \dots \quad (10.105)$$

De acuerdo con la ley de estados correspondientes (sección 8.7), gases diferentes a la misma temperatura reducida y presión reducida tienen aproximadamente el mismo coeficiente de fugacidad. La figura 10.11 muestra algunas gráficas de  $\phi$  (promediada sobre varios gases no polares) contra  $P_r$ , en diversos valores de  $T_r$ . [Hay más gráficas y tablas en R. H. Newton, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 302 (1935); R. H. Perry y C. H. Chilton, *Chemical Engineers' Handbook*, 5a. ed., McGraw-Hill, 1973, p. 4-52.]

La figura 10.12 muestra gráficas de  $\phi$  y  $f$  contra  $P$  para  $\text{CH}_4$  a  $50^\circ\text{C}$ . Cuando  $\phi$  es menor que 1, la  $G_m = \mu = \mu^\circ + RT \ln(\phi P/P^\circ)$  del gas es menor que la  $G_m^{\text{id}} = \mu^{\text{id}} = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$  del gas ideal correspondiente; el gas es más estable que el gas ideal correspondiente debido a atracciones intermoleculares.

El concepto de fugacidad algunas veces se extiende a las fases líquida y sólida, aunque esto es una duplicación innecesaria del concepto de actividad.

### Determinación de fugacidades de una mezcla

La ecuación (10.97) da  $\mu_i$  para cada componente de una mezcla de gases no ideales en términos de la fugacidad  $f_i$  de  $i$ . Como todas las propiedades termodinámicas se desprenden de  $\mu_i$ , se tiene en principio resuelto el problema de la termodinámica de una mezcla de gases no ideales. Sin embargo, la evaluación experimental de los coeficientes de fugacidad a partir de (10.101) requiere una cantidad tremenda de trabajo, pues el volumen molar parcial  $\bar{V}_i$  de cada componente debe determinarse como función de  $P$ . Además, las fugacidades obtenidas así se aplican sólo a una composición de mezcla particular. Por lo común, se desean las  $f_i$  de diversas composiciones de mezcla, y, para cada una de tales composiciones, las  $\bar{V}_i$  deben medirse como función de  $P$  y efectuarse las integraciones.

Los coeficientes de fugacidad en una mezcla de gases se estiman de manera aproximada a partir de los coeficientes de fugacidad de los gases puros (los cuales son de manera comparativa más fáciles de medir) con la *regla de Lewis-Randall*:  $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$ , donde  $\phi_i$  es el coeficiente de fugacidad del gas  $i$  en la mezcla y  $\phi_i^*(T, P)$  es el coeficiente de fugacidad del gas puro  $i$  en la temperatura  $T$  y presión (total)  $P$  de la mezcla. Por ejemplo, para aire a 1 bar y  $0^\circ\text{C}$ , el coeficiente de fugacidad de  $\text{N}_2$  se estimaría mediante el coeficiente de fugacidad de  $\text{N}_2$  puro a  $0^\circ\text{C}$  y 1 bar.

Tomar  $\phi_i$  en la mezcla con  $T$  y  $P$  igual a  $\phi_i^*(T, P)$  equivale a suponer que las interacciones intermoleculares en la mezcla de gases son las mismas que en el gas puro, de modo que las  $i$  moléculas no perciben ninguna diferencia en el ambiente entre la mezcla y el gas puro. Con las mismas interacciones intermoleculares entre todas las especies se tiene una solución ideal (sección 9.6). En una solución ideal,  $\bar{V}_i(T, P) = V_{m,i}^*(T, P)$  (problema 9.44), y la comparación de (10.101) y (10.104) muestra que  $\phi_i$  en la mezcla con  $T$  y  $P$  es igual a  $\phi_i^*(T, P)$ . La regla de Lewis-Randall funciona claramente mejor en mezclas donde las moléculas tienen tamaño similar y las fuerzas intermoleculares son semejantes. Cuando las fuerzas intermoleculares de diferentes pares de moléculas difieren de modo sustancial (lo cual ocurre con mucha frecuencia), la regla puede estar en un gran error. A pesar de su inexactitud, la regla de Lewis-Randall se usa a menudo porque es fácil aplicarla.

Una mucho mejor aproximación que la regla de Lewis-Randall es encontrar una expresión para  $\bar{V}_i$  a partir de una ecuación de estado confiable para la mezcla (por ejemplo, la ecuación de Redlich-Kwong de la sección 8.2) y usar esta expresión en (10.101) para determinar  $\phi_i$ . Para aplicar una ecuación de estado a una mezcla, se usan reglas para expresar los parámetros en la ecuación de estado de la mezcla en términos de los parámetros de los gases puros; véase la sec-

ción 8.2. En *Poling, Prausnitz y O'Connell*, sección 5-8, se dan ecuaciones explícitas para  $\ln \phi_i$  correspondientes a varias ecuaciones de estado exactas.

### Equilibrio líquido-vapor

La expresión para  $\mu_i$  en la mezcla de gases no ideales se obtiene al sustituir  $P_i$  por  $f_i$  en la  $\mu_i$  de la mezcla de gas ideal. Por tanto, para tomar en cuenta la no idealidad del gas, todas las presiones y presiones parciales en las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor de la sección 10.3 se sustituyen por fugacidades. Por ejemplo, las presiones de vapor parcial de una solución están dadas por  $P_i = \gamma_{i,i} x_i^l P_i^*$  [ecuación (10.14)] si el vapor es ideal. En el caso de vapor no ideal, esta ecuación se convierte en

$$f_i = \gamma_{i,i} x_i^l f_i^*$$

donde  $f_i^*$  es la fugacidad del vapor en equilibrio con el líquido puro  $i$  a la temperatura de la solución,  $x_i^l$  y  $\gamma_{i,i}$  son la fracción molar y el coeficiente de actividad de la Convención I de  $i$  en la solución, y  $f_i$  es la fugacidad de  $i$  en la mezcla de gases no ideales en equilibrio con la solución. En el intervalo de presión de cero a unas cuantas atmósferas, la ecuación virial truncada  $V_m = RT/P + B$  [ecuación (8.7) y el párrafo posterior a (8.11)] es muy común para corregir la no idealidad de gases en estudios de líquido-vapor.

## 10.11 RESUMEN

Todos los potenciales químicos importantes  $\mu_i$  de los componentes de una solución sólida o líquida no ideal se expresan en términos de actividades y coeficientes de actividad. Se define un estado estándar para cada componente  $i$  y luego se define su actividad  $a_i$  de modo que  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico del estado estándar de  $i$ .

Todos los estados estándar están a la  $T$  y  $P$  de la solución. Si se usa la escala de fracciones molares, la actividad  $a_i$  se expresa como  $a_i = \gamma_i x_i$ , donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de la fracción molar. Dos elecciones diferentes de los estados estándar de la fracción molar dan la Convención I y la Convención II. La Convención I (para mezclas de dos líquidos) toma el estado estándar de cada componente como el componente puro. La Convención II (para soluciones de un soluto sólido o gaseoso en un solvente líquido) toma el estado estándar del solvente como el solvente puro, y considera cada estado estándar del soluto como el estado ficticio de soluto puro con moléculas de soluto sujetas a las mismas fuerzas intermoleculares que experimentarían en la solución diluida infinitamente. Si se usa la escala de molalidad, cada actividad de soluto es  $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ$ , donde  $\gamma_{m,i}$  es el coeficiente de actividad en la escala de molalidad; la actividad del solvente es  $a_A = \gamma_A x_A$ ; el estado estándar del soluto es el estado ficticio con  $\gamma_{m,i} = 1$  y  $m_i = 1$  mol/kg; el estado estándar del solvente es el solvente puro. La escala de concentración molar es semejante a la escala de molalidad, pero con  $c_i$  en vez de  $m_i$ .

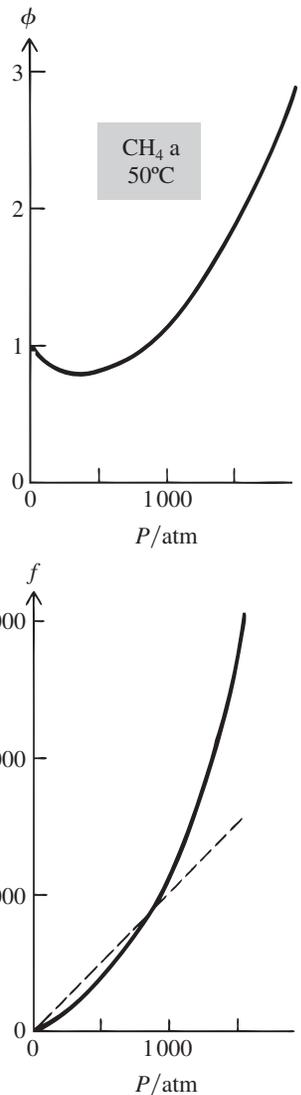
Para la Convención I, el coeficiente de actividad  $\gamma_{i,i}$  de la sustancia  $i$  tiende a 1 cuando la solución se vuelve  $i$  puro. Para la Convención II, en la escala de molalidad y la escala de concentración molar, todos los coeficientes de actividad tienden a 1 en el límite de dilución infinita del solvente puro. Las desviaciones de las  $\gamma_{i,i}$  respecto de 1 miden las desviaciones del comportamiento de solución ideal, mientras que  $\gamma_{II,i}$ ,  $\gamma_{m,i}$  y  $\gamma_{c,i}$  miden las desviaciones respecto del comportamiento de solución diluida ideal.

Las soluciones de electrolitos requieren un tratamiento especial. Para el electrolito fuerte  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ , el potencial químico de electrolito en solución está dado por  $\mu_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_{\pm} \gamma_{\pm} m_i / m^\circ)$ , donde los significados de las cantidades en esta ecuación se resumen al final de la sección 10.5. Los coeficientes de actividad de electrolito en soluciones muy diluidas se encuentran a partir de la teoría de Debye-Hückel.

A partir de mediciones de coeficientes de actividad, solubilidades y calores de solución es posible encontrar las propiedades molares parciales de estado estándar de los componentes de la solución. Las tablas termodinámicas toman el estado estándar del soluto  $i$  en solución acuosa como el estado estándar ficticio en la escala de molalidad con  $m_i = 1$  mol/kg y  $\gamma_{m,i} = 1$  para no electrolitos e iones individuales. Las propiedades de un ion individual en las tablas termodinámicas se basan en las convenciones de tomar  $\bar{S}^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  y  $\bar{C}_P^\circ$  de  $H^+(ac)$  igual a cero.

En una mezcla de gases no ideales, las fugacidades  $f_i$  y los coeficientes de fugacidad  $\phi_i$  se definen de manera que los potenciales químicos tengan la forma  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i / P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln (\phi_i P_i / P^\circ)$ , donde  $P_i \equiv x_i P$  y el estado estándar de cada componente es el gas ideal puro hipotético a 1 bar y la temperatura de la mezcla. Los coeficientes de fugacidad en una mezcla se determinan a partir de datos de  $P$ - $V$ - $T$  para la mezcla o a partir de una ecuación de estado para la mezcla.

Algunos tipos importantes de cálculos analizados en este capítulo son:



**Figura 10.12**

Coefficiente de fugacidad  $\phi$  y fugacidad  $f$  graficada contra  $P$  para  $\text{CH}_4$  a  $50^\circ\text{C}$ . La línea discontinua corresponde al comportamiento de gas ideal con  $f = P$  y  $\phi = 1$ .

## Capítulo 10

Soluciones no ideales

- Cálculo de coeficientes de actividad a partir de datos de presión con  $P_i = \gamma_{i,i} x_i^l P_i^*$  o  $P_i = K_i \gamma_{i,i} x_i^l$  y  $P_A = \gamma_{i,i} x_A^l P_A^*$ .
- Cálculo de coeficientes de actividad de un soluto no volátil a partir de datos de presión de vapor del solvente y de la ecuación de Gibbs-Duhem.
- Cálculo de coeficientes de actividad de electrolito a partir de la ecuación de Debye-Hückel o la ecuación de Davies.
- Cálculo de coeficientes de fugacidad a partir de datos  $P$ - $V$ - $T$  o de una ecuación de estado.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Denbigh, caps. 7, 9, 10; McGlashan, caps. 16, 18, 20; Prigogine y Defay, caps. 20, 21, 27; Eyring, Henderson y Jost, vol. I, pp. 320-352; Lewis y Randall, caps. 20, 21, 22; Robinson y Stokes, caps. 1, 2, 12 a 15; Bockris y Reddy, cap. 3; Davies.

Cantidades de exceso: M. L. McGlashan (ed.), *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society, 1978, pp. 247-538.

Coefficientes de actividad de solución de electrolitos y coeficientes osmóticos: Robinson y Stokes, apéndices; R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Academic Press, 1959.

Fugacidades de gases: Landolt-Börnstein, vol. II, parte 1, pp. 310-327; TRC *Thermodynamic Tables* (en la sección 5.9 se da la referencia completa).

## PROBLEMAS

## Sección 10.1

10.1 ¿Verdadero o falso? a) Cuando un componente de una solución está en su estado estándar, su actividad es 1. b) Si  $\mu_i$  aumenta en un proceso isotérmico e isobárico, entonces  $a_i$  debe aumentar. c)  $a_i$  y  $\gamma_i$  son propiedades intensivas. d) Los estados estándar de la Convención I son los mismos que los de una solución ideal, y los estados estándar de una Convención II son los mismos que los de una solución diluida ideal. e) Todos los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  tienden a 1 en el límite  $x_i \rightarrow 1$ .

10.2 Para cada una de las siguientes cantidades, indique si su valor depende de la elección del estado estándar para  $i$ : a)  $\mu_i$ ; b)  $\mu_i^\circ$ ; c)  $\gamma_i$ ; d)  $a_i$ .

10.3 Demuestre que  $0 \leq a_{i,i} \leq 1$ . [Sugerencia: Use (4.90).]

10.4 Justifique la validez de las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de soluto de la Convención II de estado estándar:

$$\bar{V}_{i,i}^\circ = \bar{V}_i^\circ, \quad \bar{H}_{i,i}^\circ = \bar{H}_{i,i}^\circ, \quad \bar{S}_{i,i}^\circ = (\bar{S}_i + R \ln x_i)^\circ$$

donde el subíndice infinito denota dilución infinita.

## Sección 10.2

10.5 a) Con  $\partial/\partial n_i$  de  $G^E \equiv G - G^{\text{id}}$  demuestre que  $(\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i - \mu_i^{\text{id}}$ . b) Con el resultado de a) muestre que

$$RT \ln \gamma_i = (\partial G^E/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (10.106)$$

En consecuencia,  $\gamma_i$  se encuentra a partir de datos de  $G^E$ . c) Para una solución de los líquidos B y C, la  $G^E$  molar media es  $G_m^E \equiv G^E/(n_B + n_C)$ . Diferencie  $G^E \equiv (n_B + n_C)G_m^E$  respecto de  $n_B$  con  $n_C$  constante y use  $\partial G^E/\partial n_B = (\partial G^E/\partial x_B)(\partial x_B/\partial n_B)_{n_C}$  para demostrar que

$$RT \ln \gamma_{i,B} = G_m^E + x_C(\partial G_m^E/\partial x_B)_{T,P}$$

## Sección 10.3

10.6 ¿Verdadero o falso? a) Para el solvente en una solución,  $\gamma_{i,i} = \gamma_{i,A}$ . b) Para el solvente en una solución,  $a_{i,i} = a_{i,A}$ .

10.7 A 35°C, la presión de vapor del cloroformo es 295.1 torr, y la de etanol (et) es 102.8 torr. Una solución de cloroformo-etanol a 35°C con  $x_{\text{et}}^l = 0.200$  tiene una presión de vapor de 304.2 torr y una composición de vapor de  $x_{\text{et}}^v = 0.138$ . a) Calcule  $\gamma_1$  y  $a_1$  para el cloroformo y para el etanol en esta solución. b) Calcule  $\mu_i - \mu_i^*$  para cada componente de esta solución. c) Calcule  $\Delta G$  para la mezcla de 0.200 mol de etanol líquido y 0.800 mol de cloroformo líquido a 35°C. d) Calcule  $\Delta_{\text{mez}}G$  para la solución ideal correspondiente.

10.8 Para soluciones de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 333.15 K, algunas composiciones de líquido y vapor y presiones de vapor (total) son

$x_{\text{H}_2\text{O}}^l$	0.100	0.300	0.500	0.700	0.900
$x_{\text{H}_2\text{O}}^v$	0.301	0.696	0.888	0.967	0.995
$P/\text{kPa}$	3.00	5.03	8.33	12.86	17.77

Las presiones de vapor de líquido puro a 333.15 K son  $P_{\text{H}_2\text{O}}^* = 19.92$  kPa y  $P_{\text{H}_2\text{O}_2}^* = 2.35$  kPa. Para una solución a 333.15 K con  $x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 0.300$ , calcule a)  $\gamma_1$  y  $a_1$  del agua y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b)  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  del agua y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si el solvente se toma como agua; c)  $\Delta_{\text{mez}}G$  para formar 125 g de esta solución a partir de los componentes puros con  $T$  y  $P$  constantes.

10.9 Se determinaron los coeficientes de actividad de Zn en soluciones de Zn en Hg a 25°C mediante mediciones en celdas electroquímicas. Hg se tomó como el solvente. Los datos se ajustaron por medio de  $\gamma_{\text{H}_2\text{Zn}} = 1 - 3.92x_{\text{Zn}}$  para soluciones saturadas. a) Muestre que

$$\ln \gamma_{\text{Hg}} = (2.92)^{-1} [3.92 \ln(1 - x_{\text{Zn}}) - \ln(1 - 3.92x_{\text{Zn}})]$$

en este intervalo de composición. Use una tabla de integrales. b) Calcule  $\gamma_{\text{H}_2\text{Zn}}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{Zn}}$ ,  $\gamma_{\text{Hg}}$  y  $a_{\text{Hg}}$  para  $x_{\text{Zn}} = 0.0400$ .

10.10 Con los datos de coeficientes de actividad en la sección 10.3 calcule  $G^E/n$  contra la composición de soluciones de acetona-cloroformo a 35.2°C, donde  $n$  es el número total de moles. Compare los resultados con la figura 10.3b).

10.11 a) Demuestre que  $\gamma_{i,i} = \gamma_{i,i}/\gamma_{i,i}^\circ$ . b) Con el resultado de a) y la figura 10.3a) encuentre la relación entre  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\gamma_1$  para el cloroformo en acetona como solvente a 35.2°C.

**10.12** a) Una solución acuosa de sacarosa a 25°C tiene una presión de vapor de 23.34 torr. La presión de vapor del agua a 25°C es 23.76 torr. Encuentre la actividad del agua como solvente en esta solución de sacarosa. b) Una solución de sacarosa acuosa de 2.00 mol/kg tiene una presión de vapor de 22.75 torr a 25°C. Encuentre la actividad y el coeficiente de actividad del agua como solvente de esta solución.

**10.13** Para dos líquidos cuyas moléculas tienen tamaños y formas similares, una aproximación que algunas veces funciona es suponer que los líquidos forman una solución simple. Una **solución simple** de B y C es aquella en la que los coeficientes de actividad dependen de la composición de acuerdo con

$$RT \ln \gamma_{1,B} = Wx_B^2, \quad RT \ln \gamma_{1,C} = Wx_C^2$$

donde  $W$  es una función de  $T$  y  $P$ , pero no las fracciones molares. a) Con la ecuación de Gibbs-Duhem muestre que si una solución de dos componentes tiene  $RT \ln \gamma_{1,B} = W(T, P)x_B^2$ , entonces debe tener  $RT \ln \gamma_{1,C} = Wx_C^2$ . b) Muestre que, para una solución simple de B + C,

$$G^E = \frac{n_B n_C}{n_B + n_C} W(T, P)$$

**10.14** Suponga que la acetona y el cloroformo forman una solución simple (problema 10.13) a 35.2°C. Con el valor de  $\gamma_1(\text{CHCl}_3)$  a  $x(\text{CHCl}_3) = 0$  en la figura 10.3 evalúe  $W$ . Después calcule  $\gamma_1$  para cada componente a  $x(\text{CHCl}_3) = 0.494$  y compare con los valores experimentales.

**10.15** La modelación exacta de los coeficientes de actividad en mezclas requiere una ecuación con más de un parámetro como fue usado en el modelo de solución simple del problema 10.13. Una representación muy común de la energía de Gibbs de exceso  $G^E$  de una solución de líquidos B y C es la ecuación de **Redlich-Kister**

$$\begin{aligned} G_m^E &\equiv G^E / (n_B + n_C) \\ &= x_B x_C RT [A_1 + A_2(x_B - x_C) \\ &\quad + A_3(x_B - x_C)^2 + \dots + A_n(x_B - x_C)^{n-1}] \end{aligned}$$

donde los coeficientes  $A$  son funciones de  $T$  y  $P$ , y se encuentran al ajustar datos de  $G^E$  o datos de coeficientes de actividad. Casi siempre bastan tres términos entre corchetes para dar un ajuste preciso de los datos. Adverta que la ecuación de Redlich-Kister no es simétrica en B y C, por lo que los valores de los coeficientes  $A$  dependen del líquido al que se le denomina B. Los coeficientes de actividad se encuentran a partir de  $G_m^E$  con la última ecuación en el problema 10.5. a) Verifique que si sólo se usa un término entre corchetes, la ecuación de Redlich-Kister se vuelve el modelo de solución simple del problema 10.13. b) Si se intercambian las designaciones B y C, ¿cómo cambian los valores de los coeficientes  $A$ ? c) Con la ecuación del problema 10.5c) demuestre que si se usan tres términos entre corchetes, la ecuación de Redlich-Kister da

$$\ln \gamma_{1,B} = (A_1 + 3A_2 + 5A_3)x_C^2 - (4A_2 + 16A_3)x_C^3 + 12A_3x_C^4$$

$$\ln \gamma_{1,C} = (A_1 - 3A_2 + 5A_3)x_B^2 + (4A_2 - 16A_3)x_B^3 + 12A_3x_B^4$$

**10.16** Existen técnicas especiales que permiten la medición rápida y precisa de los coeficientes de actividad de dilución infinita  $\gamma_{1,B}^\infty$  y  $\gamma_{1,C}^\infty$  (donde  $\gamma_{1,B}^\infty = \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_{1,B}$ ) para una solución de líquidos B y C. Estos dos coeficientes de actividad sirven entonces para encontrar los valores  $A_1$  y  $A_2$  en la versión de dos parámetros de la ecuación de Redlich-Kister (problema 10.15), lo que permite estimar los coeficientes de actividad sobre el intervalo completo de composición. a) Con las ecuaciones del problema 10.15c) muestre que

$$A_1 = \frac{1}{2}(\ln \gamma_{1,B}^\infty + \ln \gamma_{1,C}^\infty), \quad A_2 = \frac{1}{2}(\ln \gamma_{1,C}^\infty - \ln \gamma_{1,B}^\infty)$$

b) Para soluciones de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{SiCl}_4$  a 50°C,  $\gamma_{1,\text{CCl}_4}^\infty = 1.129$ ,  $\gamma_{1,\text{SiCl}_4}^\infty = 1.140$ , y la ecuación de Redlich-Kister de dos parámetros ajusta bien. Calcule  $A_1$  y  $A_2$  para esta mezcla y prediga los coeficientes de actividad a  $x_{\text{SiCl}_4} = 0.4$ .

**10.17** a) Algunos coeficientes de actividad en soluciones de 1-clorobutano (cl) y heptano (hep) a 323.20 K son

$x_{\text{cl}}$	0.100	0.300	0.500	0.700	0.900
$\gamma_{1,\text{cl}}$	1.340	1.169	1.081	1.032	1.004
$\gamma_{1,\text{hep}}$	1.005	1.039	1.093	1.173	1.311

Calcule  $G_m^E$  para estas cinco soluciones. b) Ajuste, con una hoja de cálculo de Solver, los parámetros en la ecuación de Redlich-Kister de tres parámetros (problema 10.15) para estos datos de  $G_m^E$ . Considere B como cl. ¿Qué tan bueno es el ajuste? c) Con los resultados del problema 10.15 prediga  $\gamma_{1,\text{cl}}$  y  $\gamma_{1,\text{hep}}$  a  $x_{\text{cl}} = 0$  y a  $x_{\text{cl}} = 0.4$ .

**10.18** Repita el problema 10.17b) primero con la ecuación de Redlich-Kister de dos parámetros y después con la ecuación de Redlich-Kister de cuatro parámetros. Compare estos ajustes con el ajuste de tres parámetros.

**10.19** Con los datos de  $\gamma_1$  de acetona-cloroformo del ejemplo 10.1 de la sección 10.3 calcule los valores de  $G_m^E$ . Después, con el Solver de una hoja de cálculo, haga ajustes de Redlich-Kister de dos, tres y cuatro parámetros (problema 10.15) a  $G_m^E$  y comente acerca de la calidad de los ajustes. Prediga los valores de  $\gamma_1^\infty$  con el mejor ajuste.

## Sección 10.4

**10.20** ¿Cuál de estos coeficientes de actividad debe tender a 1 cuando la fracción molar del solvente  $x_A$  tiende a 1:  $\gamma_{m,i}$ ,  $\gamma_{c,i}$ ,  $\gamma_{II,i}$ ,  $\gamma_{II,A}$ ?

**10.21** Para una solución de 1.50 mol/kg de sacarosa en agua a 25°C,  $\gamma_m = 1.292$  para la sacarosa soluto. Para esta solución, encuentre  $\gamma_{II}$ ,  $a_{II}$  y  $a_m$  para la sacarosa.

**10.22** Con la ecuación (10.27) y las expresiones del problema 10.4 de las propiedades de soluto de estado estándar de la Convención II obtenga las siguientes propiedades de estado estándar en la escala de molalidad de soluto:

$$\bar{V}_{m,i}^\circ = \bar{V}_i^\circ, \quad \bar{H}_{m,i}^\circ = \bar{H}_i^\circ, \quad \bar{S}_{m,i}^\circ = (\bar{S}_i^\circ + R \ln m_i/m^\circ)^\circ$$

**10.23** Iguale la expresión de la escala de concentración (10.31) para  $\mu_i$  con (10.24). Después tome el límite cuando  $x_A \rightarrow 1$  para demostrar que  $\mu_{c,i}^\circ = \mu_{II,i}^\circ + RT \ln V_{m,A}^* c^\circ$ , donde  $V_{m,A}^*$  es el volumen molar del solvente. Con este resultado demuestre que  $\gamma_{c,i} = (x_i/V_{m,A}^* c_i) \gamma_{II,i} = (\rho_A m/c^\circ) a_{m,i}$ , donde  $\rho_A$  es la densidad del solvente puro. Después muestre que  $a_{c,i} = (\rho_A m^\circ/c^\circ) a_{m,i}$ . Para  $\text{H}_2\text{O}$  a 25°C y 1 bar,  $\rho_A = 0.997 \text{ kg/dm}^3$ , por lo que en este caso  $a_{c,i} = 0.997 a_{m,i}$ .

## Sección 10.5

**10.24** Para cada uno de estos electrolitos, proporcione los valores de  $\nu_+$ ,  $\nu_-$ ,  $z_+$  y  $z_-$ : a) KCl; b)  $\text{MgCl}_2$ ; c)  $\text{MgSO}_4$ ; d)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . e) ¿Cuál de los electrolitos a) a d) son electrolitos 1:1?

**10.25** Escriba las expresiones para  $\gamma_\pm$  en términos de  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  para cada uno de los electrolitos del problema 10.24.

**10.26** Expresé  $\mu_i$  para  $\text{ZnCl}_2$  en términos de  $\mu_+$  y  $\mu_-$ .

**10.27** Calcule  $\nu_\pm$  para cada uno de los electrolitos en el problema 10.24.

**10.28** Demuestre que si  $\nu_+ = \nu_-$ , entonces  $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$ .

**10.29** Expresé  $a_i$  para  $\text{MgCl}_2(ac)$  en términos de  $m_i$ .

## Sección 10.6

**10.30** A 25°C, la presión de vapor de una solución de 4.800 mol/kg de KCl en agua es 20.02 torr. La presión de vapor de agua pura a 25°C es 23.76 torr. Para el solvente en esta solución de KCl, encuentre a)  $\phi$ ; b)  $\gamma_A$  y  $a_A$  si  $x_A$  se calcula con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+(\text{ac})$  y  $\text{Cl}^-(\text{ac})$  como los constituyentes de la solución; c)  $\gamma_A$  y  $a_A$  si  $x_A$  se calcula con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KCl}(\text{ac})$  como los constituyentes de la solución.

**10.31** El coeficiente osmótico práctico (solvente) para una solución de electrolito fuerte se define como

$$\phi \equiv -\frac{\ln a_A}{M_A \nu m_i} \equiv \frac{\mu_A^* - \mu_A}{RT M_A \nu m_i} \quad (10.107)$$

donde  $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ , es la molalidad estequiométrica del electrolito (10.48),  $M_A$  es la masa molar del solvente,  $a_A$  es la actividad del solvente en la escala de fracciones molares y se usó  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$ . Demuestre que

$$\phi = \frac{1}{M_A \nu m_i} \ln \frac{P_A^*}{P_A}$$

donde se estimó un vapor ideal. De tal modo,  $\phi$  se determina a partir de mediciones de presión de vapor.

**10.32** a) Con (10.107) en el problema 10.31 y (10.51) en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55) demuestre que

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + [(\phi - 1)/m_i] dm_i \quad T, P \text{ const.}$$

b) Con (10.107), (10.39), (8.36) y (10.48) demuestre que  $\phi \rightarrow 1$  cuando  $x_A \rightarrow 1$ . c) Muestre que la integración del resultado de a) da

$$\ln \gamma_{\pm}(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m \frac{\phi(m_i) - 1}{m_i} dm_i \quad T, P \text{ const.} \quad (10.108)$$

Los valores de  $\phi$  se determinan a partir de presiones de vapor (problema 10.31), y (10.108) permite entonces encontrar  $\gamma_{\pm}$ . El infinito en el integrando en (10.108) puede evitarse como se demuestra en el problema 10.33.

**10.33** La teoría de Debye-Hückel muestra que, en diluciones muy altas del electrolito  $i$ ,  $\phi - 1 \propto m_i^{1/2}$  (McGlashan, sección 20.4), de modo que el integrando en (10.108) en el problema 10.32 se vuelve infinito cuando  $m_i \rightarrow 0$  y es difícil evaluar la integral en forma gráfica. Demuestre que si se define  $w_i \equiv m_i^{1/2}$ , entonces esta integral se vuelve  $2 \int_0^{\infty} [(\phi - 1)/w_i] dw_i$ . Como  $\phi - 1 \propto w_i$ , no hay infinito.

**10.34** Para una solución de un no electrolito individual  $i$ , el coeficiente osmótico práctico  $\phi$  se define mediante la ecuación (10.107) del problema 10.31 con  $\nu$  igual a 1, y la ecuación (10.108) del problema 10.32 es válida si  $\gamma_{\pm}$  se sustituye por  $\gamma_{m,i}$ . Un tratamiento de mecánica estadística de las soluciones de no electrolito muestra que  $\phi = 1 + c_1 m_i + c_2 m_i^2 + \dots$  [Pitzer (1995), p. 250], donde las  $c$  son funciones de  $T$  y  $P$ . Por tanto, en disoluciones elevadas,  $\phi - 1$  es proporcional a  $m_i$ , y el integrando en (10.108) permanece finito cuando  $m_i \rightarrow 0$  para un no electrolito, a diferencia del integrando en (10.23). Robinson y Stokes usaron datos de presión de vapor para determinar el coeficiente osmótico práctico en soluciones de sacarosa acuosa a 25°C que cumplen la relación

$$\phi = 1 + am/m^\circ + b(m/m^\circ)^2 + c(m/m^\circ)^3 + d(m/m^\circ)^4$$

donde  $a = 0.07028$ ,  $b = 0.01847$ ,  $c = -0.004045$ ,  $d = 0.000228$ ,  $m$  es la molalidad de la sacarosa y  $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$ . a) Con (10.108) y  $\gamma_{\pm}$  sustituido por  $\gamma_{m,i}$  demuestre que para la sacarosa

$$\ln \gamma_m = 2am/m^\circ + \frac{3}{2}b(m/m^\circ)^2 + \frac{4}{3}c(m/m^\circ)^3 + \frac{5}{4}d(m/m^\circ)^4$$

b) Calcule  $\gamma_m$  y  $\gamma_{II}$  para sacarosa en 6.00 mol/kg de solución acuosa a 25°C.

## Sección 10.7

**10.35** Calcule la fuerza iónica  $I_m$  en una solución que contiene 0.0100 mol de KCl, 0.0050 mol de  $\text{MgCl}_2$ , 0.0020 mol de  $\text{MgSO}_4$  y 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**10.36** Para una solución de un electrolito único fuerte, muestre que  $I_m = \frac{1}{2} z_+ |z_-| \nu m_i$ .

**10.37** Con la ecuación de Davies estime a)  $\gamma_{\pm}$  para 0.02 mol/kg de  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$  a 25°C; b)  $\gamma_{\pm}$  para  $\text{CaCl}_2$  en una solución acuosa a 25°C que tiene molalidad de  $\text{CaCl}_2$  de 0.02 mol/kg, molalidad de  $\text{CuSO}_4$  de 0.01 mol/kg y molalidad de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de 0.005 mol/kg; c)  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  para la solución del inciso a).

**10.38** a) Para 0.001 mol/kg de una solución de  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$  a 25°C, ¿qué valor de  $a$  en la ecuación de Debye-Hückel (10.64) se requiere para que concuerde con el  $\gamma_{\pm}$  experimental de la tabla 10.2? b) Con el valor de  $a$  del inciso a) y la ecuación (10.64) estime  $\gamma_{\pm}$  de 0.01 mol/kg de  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$  a 25°C.

**10.39** Calcule  $\gamma_{\pm}$  en una solución de 0.0200 mol/kg de HCl en  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C y 1 atm. Para  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C y 1 atm, la constante dieléctrica es 32.6, y la densidad, 0.787 g/cm<sup>3</sup>. Suponga que  $a = 3 \text{ \AA}$ .

**10.40** Para una solución acuosa a 25°C de un electrolito único fuerte, la ecuación de Meissner es

$$\begin{aligned} \log_{10} \gamma_{\pm} = & -0.5107 z_+ |z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + cI^{1/2}} \\ & + z_+ |z_-| \log_{10} [1 - b + b(1 + 0.1I)^q] \\ b \equiv & 0.75 - 0.065q, \quad c \equiv 1 + 0.055q e^{-0.023I^3} \end{aligned}$$

donde  $I \equiv I_m/m^\circ$ . Para  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ ,  $q = -0.19$ . Calcule el  $\gamma_{\pm}$  predicho por Meissner de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  a 0.1 mol/kg y 1 mol/kg, y compare con los valores de la tabla 10.2.

**10.41** Para los datos de  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$  de la tabla 10.2: a) con la  $\gamma_{\pm}$  de 0.1 mol/kg y una hoja de cálculo con Solver encuentre la  $q$  de Meissner. ( $q$  puede ser positiva o negativa, y una primera estimación razonable para  $q$  es 0.) Luego prediga  $\gamma_{\pm}$  a 5 mol/kg y a 10 mol/kg, y compare con los valores experimentales; b) con Solver encuentre  $q$  ajustando las cinco molalidades más bajas y después prediga los valores a 5 mol/kg y 10 mol/kg.

## Sección 10.8

**10.42** Demuestre a partir de (10.77) que  $\gamma_{\pm}^{\ddagger} = \alpha \gamma_{\pm}$  si  $\nu_+ = \nu_-$ .

**10.43** Verifique las ecuaciones (10.76) y (10.77) para  $\mu_i$  y  $\gamma_{\pm}^{\ddagger}$ .

**10.44** Verifique que  $\gamma_{\pm}^{\ddagger} = (m_+/m_+^{\infty})^{\nu_+} (m_-/m_-^{\infty})^{\nu_-} \gamma_{\pm}$ , donde  $m_+^{\infty} \equiv \nu_+ m_i$  y  $m_-^{\infty} \equiv \nu_- m_i$  son las molalidades máximas posibles del catión y el anión, y ocurren en el límite de dilución infinita, donde no hay par iónico y  $\alpha = 1$ . (A partir de este resultado, se concluye que  $\gamma_{\pm}^{\ddagger} \leq \gamma_{\pm}$ .)

**10.45** A partir de  $G = n_A \mu_A + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- + n_P \mu_P$ , obtenga la ecuación (10.54) para una solución de electrolito.

**10.46** Para  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , se sabe que la fracción de iones  $\text{Pb}^{2+}$  que se asocian con iones de  $\text{NO}_3^-$  para formar pares iónicos es  $1 - \alpha = 0.43$  en una solución acuosa de 0.100 mol/kg a 25°C. a) Calcule  $I_m$  de esta solución. Advierta que el par iónico está cargado. b) Con la ecuación de Davies calcule  $\gamma_{\pm}$  para esta solución. Después calcule  $\gamma_{\pm}^{\ddagger}$ . La  $\gamma_{\pm}^{\ddagger}$  experimental es 0.395.

**10.47** Con la figura 13.24 decida si el par iónico aumentará o disminuirá en agua cuando  $T$  aumente.

### Sección 10.9

**10.48** Con (10.83) y los resultados de  $\Delta_f G^\circ$  y  $\Delta_f H^\circ$  del ejemplo de la sección 10.9 encuentre  $\bar{S}_{298}^\circ$  (sacarosa,  $ac$ ).

**10.49** Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\Delta_f S_{298}^\circ$  para  $a) H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$ ;  $b) CO_3^{2-}(ac) + 2H^+(ac) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$ .

**10.50**  $a)$  Con los datos del apéndice encuentre  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  y  $\bar{S}^\circ$  a  $25^\circ C$  para  $Cu(NO_3)_2(ac)$ .  $b)$  Con los datos del apéndice determine  $\Delta_f H_{298}^\circ$  para  $NaCl(s) \rightarrow NaCl(ac)$ .

**10.51** Las tablas NBS dan  $\Delta_f G_{298}^\circ = -1\,010.61$  kJ/mol para  $NaSO_4^-(ac)$ . Con ayuda de los datos del apéndice, encuentre  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para la reacción de formación de par iónico  $Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow NaSO_4^-(ac)$ .

**10.52** Las tablas NBS (sección 5.9) tabulan los siguientes valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$ :  $-108.74$  kJ/mol para  $NO_3^-(ac)$  y  $-111.25$  kJ/mol para  $HNO_3(ai)$ . Sin consultar ningún dato, explique por qué al menos uno de estos números debe ser erróneo.

**10.53** Encuentre el valor convencional de  $\bar{S}_i^\circ$  de  $H_3O^+(ac)$  a  $25^\circ C$ . (Sugerencia: Considere las dos maneras equivalentes de escribir la ionización del agua:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  y  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ .)

**10.54** Obtenga las ecuaciones (10.92) y (10.93).

**10.55**  $a)$  La solubilidad de  $O_2(g)$  en agua a  $25^\circ C$  y 1 bar de presión de  $O_2$  sobre la solución es 1.26 mmol por kilogramo de agua. Determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para  $O_2$  en agua. El estado estándar en la escala de la molalidad se usa para el soluto  $O_2$ .  $b)$  Con una constante de la ley de Henry de  $C_2H_6$  en la sección 9.8 determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para  $C_2H_6(ac)$ .

**10.56** Derive las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un soluto en una solución no electrolítica:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_{m,i}^\circ - R \ln(\gamma_{m,i} m_i / m^\circ) - RT(\partial \ln \gamma_{m,i} / \partial T)_{P,n_j}$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_{m,i}^\circ + RT(\partial \ln \gamma_{m,i} / \partial P)_{T,n_j}$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_{m,i}^\circ - RT^2(\partial \ln \gamma_{m,i} / \partial T)_{P,n_j}$$

**10.57** Mediciones en celdas electroquímicas (sección 13.9) dan para  $HCl(ac)$  los valores  $\Delta_f G_{298}^\circ = -131.23$  kJ/mol y  $\Delta_f H_{298}^\circ = -167.16$  kJ/mol. Con estos datos, los datos de entropía del apéndice para  $H_2(g)$  y  $Cl_2(g)$ , así como las convenciones de  $H^+(ac)$ , determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\bar{S}_{298}^\circ$  de  $Cl^-(ac)$ . Empiece con la ecuación (10.91).

**10.58** A  $25^\circ C$  y 1 bar, el calor de solución diferencial de  $KCl$  en agua en dilución infinita es 17.22 kJ/mol. Una solución acuosa saturada a  $25^\circ C$  de  $KCl$  tiene molalidad de  $KCl$  de 4.82 mol/kg y coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm} = 0.588$ . Para  $KCl(s)$  puro a  $25^\circ C$ ,  $\Delta_f G^\circ = -409.14$  kJ/mol,  $\Delta_f H^\circ = -436.75$  kJ/mol y  $\bar{S}^\circ = 82.59$  J/(mol K). Determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  y  $\bar{S}_{298}^\circ$  para  $K^+(ac)$  con estos datos y los resultados encontrados para  $Cl^-(ac)$  en el problema 10.57.

**10.59** Para iones en solución acuosa, ¿esperaría que  $\bar{S}_i^\circ$  aumentara o disminuyera cuando creciera el valor absoluto  $|z_i|$  de la carga iónica? Explique su respuesta. Verifique su respuesta consultando los datos del apéndice.

### Sección 10.10

**10.60**  $a)$  Para un gas puro que cumple la ecuación virial (8.5), obtenga (10.105) para  $\ln \phi$ .  $b)$  Con (8.6) y (8.9) demuestre que para un gas de Van der Waals

$$\ln \phi = \frac{bRT - a}{R^2 T^2} P + \frac{2abRT - a^2}{2R^4 T^4} P^2 + \dots$$

**10.61**  $a)$  Para  $CO_2$ , la temperatura y presión críticas son 304.2 K y 72.8 atm. Suponga que el  $CO_2$  cumple la ecuación de Van der Waals y estime, con el resultado del problema 10.60b),  $\phi$  en el caso de  $CO_2$  a 1.00 atm y  $75^\circ C$ , y a 25.0 atm y  $75^\circ C$ . Compare con los valores experimentales 0.9969 a 1 atm y 0.92 a 25 atm.  $b)$  Con la regla de Lewis-Randall estime la fugacidad y el coeficiente de fugacidad de  $CO_2$  en una mezcla de 1.00 mol de  $CO_2$  y 9.00 moles de  $O_2$  a  $75^\circ C$  y 25.0 atm.

**10.62** Para un gas puro, demuestre que  $\phi = (G_m - G_m^{id})/RT$ , donde  $G_m^{id}$  es la energía molar de Gibbs del gas ideal correspondiente en las mismas  $T$  y  $P$ .

**10.63**  $a)$  Calcule  $\Delta G$  cuando 1.000 mol de un gas ideal a  $0^\circ C$  se comprime isotérmicamente desde 1.000 a 1 000 atm.  $b)$  Para  $N_2$  a  $0^\circ C$ ,  $\phi = 1.84$  a 1 000 atm y  $\phi = 0.9996$  a 1 atm. Calcule  $\Delta G$  cuando 1.000 mol de  $N_2$  se comprime isotérmicamente de 1.000 a 1 000 atm a  $0^\circ C$ .

**10.64** Para  $CH_4$  a  $-50^\circ C$ , valores  $V_m$  medidos como función de  $P$  son

$V_m/(cm^3/mol)$	3 577	1 745	828	365
$P/atm$	5	10	20	40

$V_m/(cm^3/mol)$	206	127.0	90.1	75.4
$P/atm$	60	80	100	120

$a)$  Encuentre con una gráfica la fugacidad y el coeficiente de fugacidad de  $CH_4$  a  $-50^\circ C$  y 120 atm. Advierta del problema 8.38 que  $V_m - RT/P$  no tiende a cero cuando la presión del gas tiende a cero.  $b)$  Proporcione el valor del segundo coeficiente virial  $B$  para  $CH_4$  a  $-50^\circ C$ .  $c)$  En vez de usar una gráfica, responda  $a)$  con el Solver para ajustar los datos con la ecuación (8.5) y encuentre  $B^\dagger$ ,  $C^\dagger$  y  $D^\dagger$ ; después use (10.105).

**10.65**  $a)$  Con la ecuación de la ley de estados correspondientes en el problema 8.22 y la tabla 8.1 estime el segundo coeficiente virial  $B$  para  $N_2$  a  $0^\circ C$ .  $b)$  Omitiendo los términos después de  $B^\dagger P$ , emplee la ecuación (10.105) para estimar  $\phi$  a  $0^\circ C$  de  $N_2$  para  $P = 1.00$  atm y para  $P = 25$  atm. Compare con los valores experimentales de 0.99955 a 1 atm y 0.9895 a 25 atm.

**10.66** Una mezcla líquida de tetracloruro de carbono (car) y cloroformo (clo) a  $40.0^\circ C$  con  $x_{clo} = 0.5242$  tiene una presión de vapor de 301.84 torr y composición de fase vapor  $x_{clo}^v = 0.6456$ . Las presiones de vapor del líquido puro a  $40^\circ C$  son  $P_{clo} = 360.51$  torr y  $P_{car} = 213.34$  torr. Los segundos coeficientes de la ecuación virial a  $40^\circ C$  de los gases puros son  $B_{clo} = -1\,040$  cm<sup>3</sup>/mol y  $B_{car} = -1\,464$  cm<sup>3</sup>/mol.  $a)$  Use la regla de Lewis-Randall y la ecuación (10.105) con los términos después de  $B^\dagger P$  omitidos para estimar los coeficientes de fugacidad  $\phi_{clo}$  y  $\phi_{car}$  en la mezcla de vapor saturado y en los vapores saturados puros.  $b)$  Calcule los coeficientes de actividad  $\gamma_{1,clo}$  y  $\gamma_{1,car}$  en la mezcla líquida con los coeficientes de fugacidad encontrados en  $a)$ .  $c)$  Calcule los coeficientes de actividad  $\gamma_{1,clo}$  y  $\gamma_{1,car}$  suponiendo que la mezcla de vapor y los vapores puros son ideales.

### General

**10.67** Verifique que las expresiones para los potenciales químicos de la solución ideal en (9.42) cumplen con la ecuación de Gibbs-Duhem (10.18).

**10.68** En una solución de  $NaCl(ac)$  de 1.0 mol/dm<sup>3</sup>, considere que los iones están distribuidos de manera uniforme en el espacio y calcule la distancia promedio entre los centros de los iones más cercanos. (Véase el problema 2.55.)

**10.69** Suponga que las moléculas A y B tienen tamaños y formas similares, y que las atracciones intermoleculares A-A y B-B son más fuertes que las atracciones A-B. Indique si es probable que cada una de las siguientes cantidades para una solución de A + B sea mayor o menor que la cantidad correspondiente para una solución ideal. *a)*  $\Delta_{\text{mez}}H$ ; *b)*  $\Delta_{\text{mez}}S$ ; *c)*  $\Delta_{\text{mez}}G$ .

**10.70** Responda lo siguiente sin consultar ninguna fórmula. Para una solución de electrolito diluida con  $\gamma_+ < 1$ , ¿esperaría que  $\gamma_+$  aumente o disminuya? *a)* si la carga iónica  $z_+$  aumenta; *b)* si el diámetro iónico  $a$  aumenta; *c)* si se incrementa la fuerza iónica  $I_m$ ; *d)* si aumenta la constante dieléctrica del solvente; *e)* si se incrementa la temperatura. Explique cada una de sus respuestas.

**10.71** *a)* Con (10.51) para  $\mu_i$  demuestre que para un soluto electrolítico  $i$  en una solución en equilibrio con vapor (supuesto ideal), la ecuación correspondiente a la ley de Henry (9.63) es

$$P_i = K_i(\nu_{\pm}\gamma_{\pm}m_i/m^{\circ})^{\nu}$$

donde  $K_i$  se define como en (9.62) salvo que  $\mu_i^{\circ}$  se sustituye por  $\mu_{m,i}^{\circ}$ . Muestre que, para HCl(ac), esta ecuación se convierte en  $P_i = K_i(\gamma_+m_i/m^{\circ})^2$ . *b)* Con los datos de la tabla 10.2 y del apéndice encuentre la presión parcial de HCl en equilibrio con una solución de 0.10 mol/kg de HCl(ac) a 25°C.

**10.72** Para una solución de etanol (E) en agua (A), indique si cada uno de los siguientes coeficientes de actividad es igual a 1 si el agua se considera el solvente donde se requiera especificar un solvente. *a)*  $\gamma_{\text{I,A}}$ ,  $\gamma_{\text{I,E}}$ ,  $\gamma_{\text{II,A}}$ ,  $\gamma_{\text{II,E}}$  y  $\gamma_{m,E}$ , cada uno evaluado en el límite  $x_A \rightarrow 1$ ; *b)* los coeficientes de actividad de *a)* evaluados en el límite  $x_E \rightarrow 1$ .

**10.73** ¿Verdadero o falso? *a)* Cuando el componente de una solución está en su estado estándar, su actividad es 1. *b)* Si un componente de una solución tiene su actividad igual a 1, el componente debe estar en su estado estándar. *c)* La actividad  $a_i$  nunca es negativa. *d)* Los coeficientes de actividad nunca son negativos. *e)*  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$ . *f)*  $\Delta S_{298}^{\circ}$  para disolver una sal en agua siempre es positivo.

# Equilibrio químico en sistemas no ideales

Como se advirtió al principio del capítulo 6, los cálculos de equilibrio químico tienen importantes aplicaciones industriales, ambientales, bioquímicas y geoquímicas. El capítulo 6 se trató con el equilibrio en reacciones de gases ideales y en la sección 9.8 se mencionó el equilibrio en soluciones diluidas ideales. El equilibrio en soluciones acuosas por lo común implica especies iónicas, para las cuales la aproximación de la solución diluida ideal es deficiente. Algunas reacciones industriales clave en fase gaseosa se efectúan en bajas presiones, donde los gases están lejos de ser ideales. Es entonces esencial conocer cómo calcular las composiciones de equilibrio en sistemas no ideales, que es de lo que trata el capítulo 11.

## 11.1 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para la reacción química  $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$  con coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ , la condición de equilibrio químico es  $\sum_i \nu_i \mu_{i,ec} = 0$  [ecuación (4.98)], donde  $\mu_{i,ec}$  es el valor de equilibrio del potencial químico (energía de Gibbs molar parcial) de la especie  $i$ -ésima.

Para obtener una expresión conveniente para  $\mu_i$ , se elige un estado estándar para cada especie  $i$  y se define la **actividad**  $a_i$  de  $i$  en la mezcla de reacción como

$$a_i \equiv e^{(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT} \quad (11.1)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico de  $i$  en la mezcla de reacción y  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de estado estándar. La actividad  $a_i$  depende de la elección del estado estándar y no tiene sentido a menos que se haya especificado el estado estándar. De (11.1),  $a_i$  depende de las mismas variables que  $\mu_i$ . La actividad  $a_i$  es una propiedad intensiva adimensional. La comparación de (11.1) con (10.3) y (10.94) muestra que  $a_i$  en (11.1) es lo que se definió antes como la actividad de una especie en una mezcla sólida, líquida o gaseosa. La tabla 11.1 en la sección 11.8 resume las elecciones de estado estándar. Al tomar logaritmos de (11.1) se obtiene

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (11.2)^*$$

La sustitución de (11.2) en la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_{i,ec} = 0$  da

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_{i,ec} = 0 \quad (11.3)$$

donde  $a_{i,ec}$  es el valor de equilibrio de la actividad  $a_i$ . La primera suma en esta ecuación se define como  $\Delta G^\circ$ , el **cambio de la energía de Gibbs estándar** para la reacción (cada reactivo y producto en estado estándar). Se tiene  $\sum_i \nu_i \ln a_{i,ec} = \sum_i \ln (a_{i,ec})^{\nu_i} = \ln \prod_i (a_{i,ec})^{\nu_i}$  [ecuaciones (1.70) y (1.69)], por lo que (11.3) se vuelve

$$\Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_{i,ec})^{\nu_i} = 0$$

Al definir  $K^\circ$  como el producto en esta última ecuación, se tiene

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (11.4)^*$$

$$\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (11.5)^*$$

## SUMARIO

- 11.1 La constante de equilibrio
- 11.2 Equilibrio químico en soluciones de no electrolitos
- 11.3 Equilibrio químico en soluciones de electrolitos
- 11.4 Equilibrios químicos que implica sólidos puros o líquidos puros
- 11.5 Equilibrio químico en mezclas de gases no ideales
- 11.6 Programas computacionales para cálculos de equilibrio
- 11.7 Dependencias de la constante de equilibrio de la temperatura y presión
- 11.8 Resumen de estados estándar
- 11.9 Cambio de la energía de Gibbs de una reacción
- 11.10 Reacciones acopladas
- 11.11 Resumen

$$K^\circ \equiv \prod_i (a_{i,ec})^{\nu_i} \quad (11.6)^*$$

(Quizás un mejor símbolo para  $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  sería  $\Delta\mu^\circ$ , aunque  $\Delta G^\circ$  es el símbolo común.)

$K^\circ$  se denomina **constante de equilibrio estándar**, **constante de equilibrio de actividad** o sólo **constante de equilibrio**. Siempre se eligen los estados estándar de modo que  $\mu_i^\circ$  dependa lo más posible de  $T$  y  $P$ . (En gases,  $\mu_i^\circ$  depende sólo de  $T$ .) En consecuencia,  $\Delta G^\circ$  depende lo más posible de  $T$  y  $P$ , y  $K^\circ$ , que es igual a  $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$ , depende lo más posible de  $T$  y  $P$ , y no de las fracciones molares. De este modo se “resuelve” el problema de equilibrio químico en un sistema arbitrario. La posición de equilibrio ocurre cuando las actividades son tales que  $\prod_i (a_i)^{\nu_i}$  es igual a la constante de equilibrio  $K^\circ$ , donde  $K^\circ$  se encuentra a partir de (11.4) como  $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$ . Para resolver el problema en sentido práctico, deben expresarse las actividades en términos de cantidades observables de modo experimental.

## 11.2 EQUILIBRIO QUÍMICO EN SOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS

Para aplicar los resultados de la última sección a soluciones de no electrolitos se elige una de las convenciones del capítulo 10 y se introducen las expresiones apropiadas para las actividades  $a_i$  en la constante de equilibrio  $K^\circ$  de (11.6).

Lo más común es designar un componente de la solución como solvente. Para éste, se usa la escala de fracciones molares [ecuación (10.30)]. Para los solutos se usa la escala de fracciones molares, la de molalidad, o la de concentración molar.

Si se usa para los solutos la escala de fracciones molares, la actividad  $a_{x,i}$  de la especie  $i$  es  $a_{x,i} = \gamma_{II,i} x_i$  [ecuación (10.5)], donde  $\gamma_{II}$  denota el coeficiente de actividad de la Convención II (sección 10.1), el cual tiende a 1 en una dilución infinita. El subíndice  $x$  en  $a$  recuerda que la actividad depende de la escala que se use. La constante de equilibrio  $K^\circ$  en la ecuación (11.6) se vuelve entonces  $K_x = \prod_i (\gamma_{II,i} x_i)^{\nu_i}$ , donde el subíndice en  $K$  denota el uso de la escala de reacciones molares y se omite el subíndice ec por sencillez. Las ecuaciones (11.4) y (11.5) se convierten en  $\Delta G_x^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_{II,i}^\circ = -RT \ln K_x$ .

Se suelen tabular datos termodinámicos de especies en soluciones acuosas para el estado estándar en la escala de molalidad. Por tanto, es común usar la escala de molalidad para solutos. De (10.32), la actividad  $a_{m,i}$  del soluto  $i$  en la escala de molalidad es  $a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i/m^\circ$  ( $i \neq A$ , donde  $A$  es el solvente), donde la molalidad estándar  $m^\circ$  es igual a 1 mol/kg. La constante de equilibrio (11.6) se vuelve

$$K_m^\circ = (\gamma_{x,A} x_A)^{\nu_A} \prod_{i \neq A} (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)^{\nu_i} \quad (11.7)$$

El superíndice grado en  $K$  indica una constante de equilibrio adimensional. La escala de fracciones molares se reserva para el solvente  $A$ , por lo que la forma de la actividad del solvente en (11.7) es diferente de las formas de las actividades del soluto. El coeficiente estequiométrico del solvente  $\nu_A$  es cero si el solvente no aparece en la reacción química. Si la solución es diluida, tanto  $x_A$  como  $\gamma_{x,A}$  están cercanas a 1 y es una buena aproximación omitir el factor  $(\gamma_{x,A} x_A)^{\nu_A}$  de  $K_m^\circ$ . Para la escala de molalidades, (11.4) y (11.5) se vuelven

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m^\circ \quad (11.8)$$

$$\Delta G_m^\circ \equiv \nu_A \mu_{x,A}^\circ + \sum_{i \neq A} \nu_i \mu_{m,i}^\circ \quad (11.9)$$

Advierta que  $\mu^\circ$  del solvente no puede omitirse de  $\Delta G_m^\circ$  (a menos que  $\nu_A = 0$ ) aunque la solución sea muy diluida.

En ocasiones se usa la escala de concentración molar para las actividades del soluto. En este caso,  $a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i/c^\circ$  [ecuación (10.32)]. Las ecuaciones para  $K_c^\circ$  y  $\Delta G_c^\circ$  son las mismas que (11.7) a (11.9), salvo que la letra  $m$  se sustituye por  $c$  en todas partes.

$K_x$ ,  $K_c$  y  $K_m$  tienen valores diferentes para la misma reacción. De igual modo,  $\Delta G_x^\circ$ ,  $\Delta G_c^\circ$  y  $\Delta G_m^\circ$  difieren para la misma reacción, pues el valor de la cantidad de estado estándar  $\mu_i^\circ$  depende de la elección del estado estándar para la especie  $i$ . Así, al calcular composiciones de equilibrio

con los datos de la energía libre de Gibbs, debe tenerse claro cuál es la elección del estado estándar para los datos tabulados.

Si se aplican estas expresiones para calcular las composiciones de equilibrio, se recurre a los procedimientos vistos en el capítulo 10 para determinar los coeficientes de actividad. Si la solución de no electrolitos es diluida, se aproxima a cada coeficiente de actividad como 1. La constante de equilibrio  $K_x$  se reduce entonces a la expresión  $K_x = \prod_i (x_{i,ec})^{\nu_i}$  para soluciones diluidas ideales (sección 9.8).

Como  $\mu_{m,i}^\circ$  para el soluto  $i$  depende de lo que sea el solvente, la constante de equilibrio  $K_m^\circ$  para una reacción dada es diferente en diferentes solventes. Asimismo, los coeficientes de actividad son diferentes en solventes diferentes debido a distintas interacciones intermoleculares. Así, las cantidades de equilibrio difieren en solventes distintos.

### 11.3 EQUILIBRIO QUÍMICO EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Los equilibrios de solución más estudiados son los equilibrios iónicos en soluciones acuosas. Los equilibrios iónicos son importantes tanto en química inorgánica como en bioquímica. En la mayoría de las reacciones de importancia biológica, al menos algunas especies son iones. Los ejemplos incluyen fosfatos orgánicos (como trifosfato de adenosina, TFA) y aniones de ciertos ácidos (como el ácido cítrico), que participan en transformaciones de energía metabólica; y iones inorgánicos, como  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que intervienen en muchas reacciones bioquímicas.

Como los datos termodinámicos de especies iónicas suelen tabularse para el estado estándar en escala de molalidades, se usará la constante de equilibrio en la escala de molalidades  $K_m^\circ$  de la ecuación (11.7) para electrolitos.

Muchas reacciones iónicas en solución son reacciones ácido-base. Se adoptará la definición de Brønsted de **ácido** como donador de protón y **base** como receptor de protones.

La molécula de agua es *anfótera*, lo que significa que el agua actúa como ácido o base. En agua líquida pura y soluciones acuosas ocurre la siguiente reacción de ionización hasta cierto grado:



Para (11.10), la constante de equilibrio de actividad (11.6) es

$$K_w^\circ = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)}{[a(\text{H}_2\text{O})]^2} \quad (11.11)$$

donde es tradicional el subíndice  $w$  (de agua en inglés). El estado estándar del solvente  $\text{H}_2\text{O}$  es  $\text{H}_2\text{O}$  pura, de modo que  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$  para  $\text{H}_2\text{O}$  pura [ecuación (11.1)]. En soluciones acuosas  $a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma_x(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O})$ . Para soluciones acuosas *diluidas*, la fracción molar  $x(\text{H}_2\text{O})$  es cercana a 1, y (como  $\text{H}_2\text{O}$  no tiene carga)  $\gamma_x(\text{H}_2\text{O})$  es próximo a 1. Por tanto, se suele aproximar  $a(\text{H}_2\text{O})$  como 1 en soluciones acuosas diluidas. El uso de  $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$  y  $a_i = \gamma_i m_i / m^\circ$  [ecuación (10.32)] para cada ion da

$$K_w^\circ = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-) = [\gamma(\text{H}_3\text{O}^+)m(\text{H}_3\text{O}^+)/m^\circ][\gamma(\text{OH}^-)m(\text{OH}^-)/m^\circ]$$

donde  $m^\circ \equiv 1$  mol/kg y donde se omitió el subíndice  $m$  de  $\gamma$ . *Todos los coeficientes de actividad sin subíndice de esta sección están en la escala de molalidades*. Esta expresión difiere de (11.7) por la omisión de la actividad del solvente. El coeficiente de actividad iónica molal medio  $\gamma_\pm$  se define por medio de  $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$  [ecuación (10.43)]. Para la ionización de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_+ = 1 = \nu_-$ ,  $\gamma_\pm^2 = \gamma_+ \gamma_-$ , y  $K_w^\circ$  se vuelve

$$K_w^\circ = \gamma_\pm^2 m(\text{H}_3\text{O}^+)m(\text{OH}^-)/(m^\circ)^2 \quad \text{sol. ac. dil.} \quad (11.12)^*$$

El experimento (problema 13.50) da  $1.00 \times 10^{-14}$  para  $K_w^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. Al aproximar  $\gamma_\pm$  como 1 en agua pura, se obtiene  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = m(\text{OH}^-) = 1.00 \times 10^{-7}$  mol/kg en agua pura a  $25^\circ\text{C}$ . Esto da una fuerza iónica  $I_m = 1.00 \times 10^{-7}$  mol/kg. La ecuación de Davies (10.68) da entonces  $\gamma_\pm = 0.9996$  en agua pura, que es en esencia igual a 1. En consecuencia, las molalidades de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  son exactamente iguales a  $1.00 \times 10^{-7}$  mol/kg en agua pura a  $25^\circ\text{C}$ . En una solución acuosa que no esté en extremo diluida, es probable que  $\gamma_\pm$  en (11.12) no se acerque a 1.

## Capítulo 11

Equilibrio químico en sistemas no ideales

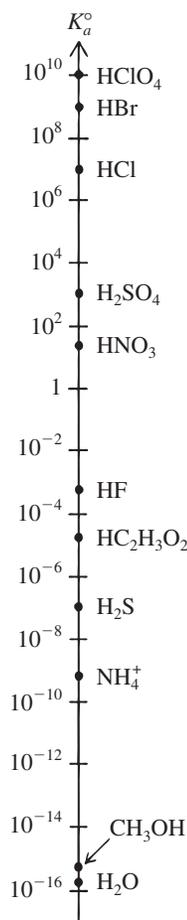


Figura 11.1

Constantes de ionización de ácidos en agua a 25°C y 1 atm. Los valores para los ácidos fuertes son aproximados. Por consistencia con la ecuación (11.15),  $K_a$  para  $\text{H}_2\text{O}$  es  $\gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{OH}^-)/m(\text{H}_2\text{O})$ , que difiere de  $K_w$ . La escala es logarítmica. (Datos de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3a. ed., Wiley, 1985, pp. 220-222.)

Como  $\mu^\circ$  para cada especie en solución depende de la presión,  $\Delta G^\circ$  para la reacción depende de la presión, y la constante de equilibrio de una reacción en solución depende de la presión. Sin embargo, esta dependencia es débil. En general, las constantes de equilibrio en solución se determinan para  $P$  cerca de 1 bar, y este valor de  $P$  se asume en toda esta sección.

A continuación considere la ionización de ácido débil HX en solución acuosa. La reacción de ionización y la constante de equilibrio en la escala de molalidades (11.7) son



$$K_a^\circ = \frac{[\gamma(\text{H}_3\text{O}^+)m(\text{H}_3\text{O}^+)/m^\circ][\gamma(\text{X}^-)m(\text{X}^-)/m^\circ]}{\gamma(\text{HX})m(\text{HX})/m^\circ} \quad (11.14)$$

donde el subíndice  $a$  (de ácido) es tradicional y la actividad del solvente  $\text{H}_2\text{O}$  se aproxima como 1 en soluciones diluidas. La figura 11.1 grafica  $K_a^\circ$  a 25°C y 1 bar para algunos ácidos en agua. En la mayor parte de las aplicaciones, la molalidad de HX es muy baja, y es una buena aproximación tomar  $\gamma = 1$  para especies de HX sin carga. Sin embargo, aunque las molalidades de  $\text{X}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  suelen ser mucho menores que la molalidad de HX, no se puede dejar  $\gamma = 1$  para estos iones.  $\gamma$  para un ion se desvía de manera significativa de 1 incluso en soluciones muy diluidas. Con (10.43) para introducir  $\gamma_{\pm}$  se tiene

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+)m(\text{X}^-)}{m(\text{HX})} \quad \text{sol. dil.} \quad (11.15)$$

donde  $\gamma_{\pm}$  es para el par de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{X}^-$  y difiere de  $\gamma_{\pm}$  en (11.12). En (11.15) se omitió dividir cada molalidad entre la molalidad estándar  $m^\circ$  ( $= 1 \text{ mol/kg}$ ), de modo que  $K_a$  tiene las dimensiones de molalidad (mol/kg). De manera correspondiente, se omite el superíndice grado en  $K_a$ .

## EJEMPLO 11.1 Ionización de un ácido débil

Para el ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) en agua a 25°C,  $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Encuentre las molalidades de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en una solución acuosa de 0.200 mol/kg a 25°C de ácido acético.

Para resolver (11.15) respecto de  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  se necesita  $\gamma_{\pm}$ . Para usar la ecuación de Davies (10.68) y estimar  $\gamma_{\pm}$ , se requiere la fuerza iónica  $I_m$ , que no puede calcularse hasta conocer  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$ . La solución a este dilema es estimar primero  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  y  $m(\text{X}^-)$  fijando  $\gamma_{\pm} = 1$  en (11.15) y resolver para las molalidades iónicas. Con estas molalidades aproximadas, se calcula una  $I_m$  aproximada y después se usa la ecuación de Davies para encontrar un  $\gamma_{\pm}$  aproximado, con el cual, en (11.15), se determina un valor más preciso de las molalidades. Si es necesario, después estas molalidades más precisas sirven para encontrar una  $I_m$  más exacta, y así sucesivamente.

Sea  $m(\text{X}^-) = x$ . La ecuación (11.13) da  $m(\text{HX}) = 0.200 \text{ mol/kg} - x$  y  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = x$ , pues el  $\text{H}_3\text{O}^+$  formado por la ionización del agua (11.10) es insignificante comparado con el que forma el ácido acético. Se deja  $\gamma_{\pm} = 1$  en (11.15) y se tiene

$$1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} \approx \frac{x^2}{0.200 \text{ mol/kg} - x} \quad (11.16)$$

Se puede resolver (11.16) con la fórmula cuadrática, pero el método más rápido es una solución iterativa, de la manera siguiente. Como  $K_a$  es mucho menor que la molalidad estequiométrica del ácido (0.200 mol/kg), el grado de ionización será débil y 0.200 mol/kg  $- x$  se aproxima bien por 0.200 mol/kg. (En soluciones en extremo diluidas el grado de ionización es sustancial, y no puede hacerse esta aproximación.) Por tanto,  $x^2/(0.200 \text{ mol/kg}) \approx 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ , y  $x \approx 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ . Con este valor de  $x$ , el denominador en (11.16) se vuelve 0.200 mol/kg  $- 0.002 \text{ mol/kg} = 0.198 \text{ mol/kg}$ . En consecuencia,  $x^2/(0.198 \text{ mol/kg}) \approx 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ , y se obtiene  $x \approx 1.86 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ .

Así, con  $\gamma_{\pm}$  tomado como 1, se encuentra que  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = m(\text{X}^-) \approx 1.86 \times 10^{-3}$  mol/kg e  $I_m \equiv \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \approx 1.86 \times 10^{-3}$  mol/kg [ecuación (10.59)]. La ecuación de Davies (10.68) da entonces  $\gamma_{\pm} = 0.953$ . La ecuación (11.15) se vuelve

$$1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{(0.953)^2 x^2}{0.200 \text{ mol/kg} - x}$$

Al resolver de manera iterativa, como antes, se obtiene  $x = 1.95 \times 10^{-3}$  mol/kg =  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = I_m$ . Con esta  $I_m$ , la ecuación de Davies da  $\gamma_{\pm} = 0.952$ . Con este  $\gamma_{\pm}$ , la expresión de la constante de equilibrio resulta en  $x = 1.96 \times 10^{-3}$  mol/kg =  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Esta  $I_m$  da  $\gamma_{\pm} = 0.952$  otra vez, por lo que se termina el cálculo.

Se tiene  $K_w = \gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+)m(\text{OH}^-)$ . La fuerza iónica se fija mediante la ionización del ácido acético y es  $1.96 \times 10^{-3}$  mol/kg. La ecuación de Davies da el mismo valor para  $\gamma_{\pm}$  del par  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  que para el par  $\text{H}_3\text{O}^+$  y acetato, a saber, 0.952. En consecuencia,  $m(\text{OH}^-) = (1.00 \times 10^{-14}) / [(0.952)^2 (1.96 \times 10^{-3})]$  mol/kg =  $5.63 \times 10^{-12}$  mol/kg.

Otro método de solución consiste en una hoja de cálculo (figura 11.2). Se fija Solver de forma que se reduzca el error `KERR` a cero mediante la variación de  $x$ , con la restricción de que  $x$  esté entre 0 y  $m$ . La estimación inicial de  $x$  es el valor encontrado mediante el cálculo manual con  $\gamma_{\pm}$  omitido.

	A	B	C	D	E	F
1	ácido débil	Ka =	1.75E-05	m =	0.2	
2	x =	1.87E-03	l =	1.87E-03		
3	g =	0.953117	Kcalc =	1.603E-05	Kerr =	-0.0838

	A	B	C	D	E	F
1	ácido débil	Ka =	0.0000175	m =	0.2	
2	x =	0.00187	l =	=B2		
3	g =	=10^(-0.51*(l^0.5/(1+l^0.5)-0.3*))	Kcalc =	=g^2*x^2/(m-x)	Kerr =	=(D3-C1)/C1

**Figura 11.2**

Hoja de cálculo para la ionización de un ácido débil. La parte inferior de esta figura muestra la vista de fórmulas de la hoja de cálculo (sección 5.6).

### Ejercicio

Con la hoja de cálculo de la figura 11.2 resuelva para  $x$ .

### Ejercicio

Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en 1.00 mol/kg  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac)$  a 25°C. (Respuesta:  $4.49 \times 10^{-3}$  mol/kg).

En el ejemplo 11.1,  $I_m$  es muy bajo, por lo que no importa mucho si se incluye  $\gamma_{\pm}$ . No sucede lo mismo en el ejemplo 11.2.

## EJEMPLO 11.2 Solución amortiguadora

Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en una solución acuosa a 25°C con las molalidades estequiométricas [ecuación (10.48)]  $m(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 0.100$  mol/kg y  $m(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 0.200$  mol/kg (una solución amortiguadora).

La sal  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (que es un electrolito 1:1) existe casi por completo en forma de iones positivos y negativos en solución. Además, la ionización de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  contribuirá poco a  $I_m$  en comparación con la contribución de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Por tanto,  $I_m = \frac{1}{2}(0.200 + 0.200)$  mol/kg = 0.200 mol/kg. La ecuación de Davies (10.68) da entonces  $\gamma_{\pm} \approx 0.746$ . La sustitución en (11.15) produce

**Capítulo 11**

Equilibrio químico en sistemas no ideales

$$1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{\gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-)}{m(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)} \\ = \frac{(0.746)^2 m(\text{H}_3\text{O}^+) (0.200 \text{ mol/kg})}{0.100 \text{ mol/kg}}$$

donde  $m(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-)$  se aproxima bien considerando sólo el ion acetato de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , y donde se hizo  $m(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  igual a  $0.100 \text{ mol/kg}$ , pues el grado de ionización del ácido acético es mucho menor que en el ejemplo previo, debido al acetato de sodio añadido (*efecto de ion común*). Al resolver, se encuentra que  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = 1.57 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Advierta que, si se hubiera omitido  $\gamma_{\pm}$  en el ejemplo, se obtendría  $8.75 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$  para  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$ , valor que tiene un enorme error de 44%. Salvo en soluciones de fuerza iónica muy baja, es probable que los cálculos de equilibrio iónico que omiten los coeficientes de actividad den sólo respuestas cualitativas correctas. Muchos cálculos de equilibrio iónico que usted realizó en el primer año de química son correctos sólo en un orden de magnitud 10, debido a que se ignoran los coeficientes de actividad (y también la formación de par iónico en soluciones de sales).

**Ejercicio**

Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en una solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  con las molalidades estequiométricas  $m(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 1.00 \text{ mol/kg}$  y  $m(\text{NaCl}) = 0.200 \text{ mol/kg}$ . (Respuesta:  $5.60 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ .)

**EJEMPLO 11.3 Ionización de un ácido débil muy diluido**

Para HOI,  $K_a = 2.3 \times 10^{-11} \text{ mol/kg}$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ . Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$  a  $25^\circ\text{C}$  de solución acuosa de HOI.

Se tiene



$$K_a = \gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{OI}^-) / m(\text{HOI}) \quad (11.18)$$

donde  $\gamma(\text{HOI})$  y  $a(\text{H}_2\text{O})$  se tomaron como 1. Debido al valor tan bajo de  $K_a$ , la fuerza iónica es en extremo baja y se puede tomar  $\gamma_{\pm} = 1$ . Si se procede como se hizo con  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , se tiene  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = m(\text{OI}^-) = x$  y  $m(\text{HOI}) = 0.00010 \text{ mol/kg} - x$ . Como  $K_a$  es mucho menor que la molalidad estequiométrica, se puede dejar  $0.00010 \text{ mol/kg} - x$  igual a  $0.00010 \text{ mol/kg}$ . Se tiene entonces que  $2.3 \times 10^{-11} \text{ mol/kg} = x^2 / (0.00010 \text{ mol/kg})$ , lo que da  $x = 4.8 \times 10^{-8} \text{ mol/kg} = m(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Sin embargo, esta respuesta no puede ser correcta. Se sabe que  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  es igual a  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/kg}$  en agua pura. Una solución con  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = 4.8 \times 10^{-8} \text{ mol/kg}$  tendría una molalidad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  más baja que la de agua pura y sería básica. Sin embargo, HOI es un ácido. El error aquí es no considerar la contribución a  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  a partir de la ionización (11.10) del agua. En los ejemplos 11.1 y 11.2, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la ionización de ácido débil excede mucho el de la ionización del agua, pero esto no sucede en este caso. Se deben considerar los dos equilibrios simultáneos (11.17) y (11.10).

La ionización del agua se trata de la siguiente manera. Sea  $m$  la molalidad estequiométrica de HOI, que es  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$  en este problema. Como antes, se puede aproximar  $m(\text{HOI})$  como  $m$  y  $\gamma_{\pm}$  como 1. La ecuación (11.18) se convierte en  $K_a = m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{OI}^-) / m$ . La condición de electroneutralidad es

$$m(\text{H}_3\text{O}^+) = m(\text{OH}^-) + m(\text{OI}^-) = K_w / m(\text{H}_3\text{O}^+) + m(\text{OI}^-)$$

por lo que  $m(\text{OI}^-) = m(\text{H}_3\text{O}^+) - K_w / m(\text{H}_3\text{O}^+)$ . La sustitución de esta expresión  $m(\text{OI}^-)$  en  $K_a = m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{OI}^-) / m$  da  $K_a = m(\text{H}_3\text{O}^+)^2 / m - K_w / m$ , de modo que  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = (K_w + mK_a)^{1/2}$ . La sustitución de los valores numéricos produce  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/kg}$ . La solución es un poco ácida, como se esperaba.

En el problema 11.19 se detalla un procedimiento sistemático para tratar con equilibrios simultáneos.

### Ejercicio

¿A qué molalidades estequiométricas una solución acuosa de HOI a 25°C tendrá  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = 2.0 \times 10^{-7}$  mol/kg? (Respuesta: 0.0013 mol/kg.)

Para una solución acuosa de ácido débil HX con molalidad estequiométrica  $m$ , el grado de disociación  $\alpha$  se define como

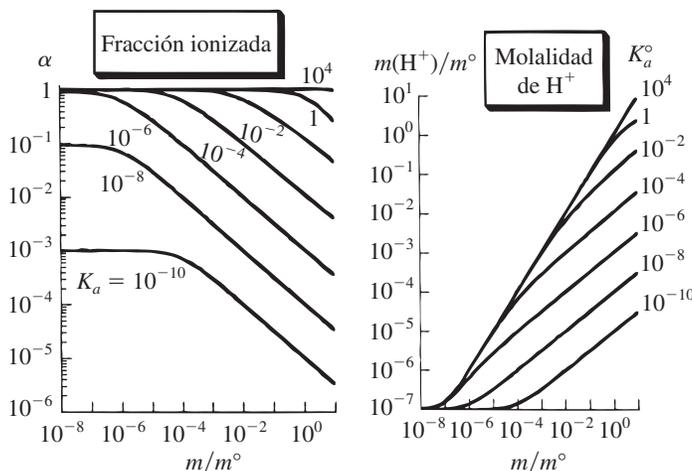
$$\alpha \equiv \frac{m(\text{X}^-)}{m} = \frac{m(\text{X}^-)}{m(\text{X}^-) + m(\text{HX})} = \frac{1}{1 + m(\text{HX})/m(\text{X}^-)} = \frac{1}{1 + \gamma_{\pm}^2 m(\text{H}_3\text{O}^+)/K_a}$$

donde se usó (11.15). Cuando  $m$  tiende a cero,  $\gamma_{\pm}$  tiende a 1. Asimismo, cuando  $m$  tiende a cero, la contribución de la ionización de HX a  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  se vuelve insignificante y la totalidad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  proviene de la ionización del agua. En consecuencia, en el límite de dilución infinita,  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  se convierte en  $K_w^{1/2}$  y el grado de disociación de HX se aproxima a

$$\alpha^{\infty} = \frac{1}{1 + K_w^{1/2}/K_a} = \frac{1}{1 + (10^{-7} \text{ mol kg}^{-1})/K_a} \quad \text{a } 25^\circ\text{C de H}_2\text{O} \quad (11.19)$$

A 25°C, un ácido con  $K_a = 10^{-5}$  mol/kg está disociado 99% a dilución infinita. Sin embargo, un ácido con  $K_a = 10^{-7}$  mol/kg está disociado sólo 50% a dilución infinita. El  $\text{H}_3\text{O}^+$  del agua suprime parcialmente la ionización del ácido débil a dilución infinita.

La figura 11.3 grafica  $\alpha$  y  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  contra la molalidad estequiométrica  $m$  del ácido HX en agua a 25°C para varios valores de  $K_a$ .

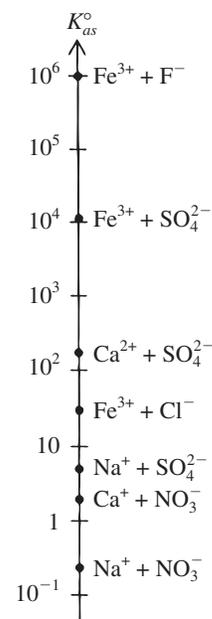


**Figura 11.3**

Grado de disociación y molalidad de  $\text{H}^+$  contra molalidad estequiométrica del ácido HX en soluciones acuosas a 25°C para diversos valores de  $K_a$ .  $\gamma_{\pm}$  se estimó con la ecuación de Davies.

Otros tipos de equilibrios iónicos acuosos incluyen reacciones de ácidos y bases catiónicos y aniónicos (por ejemplo,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) con agua (problema 11.13); equilibrios de solubilidad (sección 11.4); equilibrios de asociación que implican iones complejos [las constantes de equilibrio para las reacciones  $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  y  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  se denominan constantes de asociación o estabilidad, y las de las reacciones inversas se llaman constantes de disociación]; equilibrios de asociación para formar pares iones (sección 10.8). Véase la figura 11.4. En vez de incluir la constante de equilibrio  $K$ , las tablas a menudo proporcionan  $\text{p}K$ , donde  $\text{p}K \equiv -\log_{10}K$ .

En los cálculos de equilibrio del primer año de química se usan concentraciones molares (y no molalidades). En soluciones acuosas diluidas (problema 11.21) resulta que las constantes de equilibrio en la escala de molalidad y en escala de concentración son casi iguales numéricamente, y también lo son las concentraciones molares y las molalidades en el equilibrio. Por tanto, no



**Figura 11.4**

Constantes de equilibrio de asociación de iones para formar pares iónicos en agua a 25°C y 1 atm. La escala es logarítmica.

cambia mucho utilizar la escala de concentración molar o la escala de molalidad en soluciones acuosas diluidas.

## 11.4 EQUILIBRIOS QUÍMICOS QUE IMPLICAN SÓLIDOS PUROS O LÍQUIDOS PUROS

Hasta ahora en este capítulo sólo se han considerado reacciones que ocurren en una sola fase. Sin embargo, muchas reacciones implican uno o más sólidos o líquidos puros. Un ejemplo es  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ . La condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \mu_{i,cc} = 0$  se aplica estén o no todas las especies en la misma fase. Para aplicar la relación de equilibrio  $K^\circ = \prod_i (a_{i,cc})^{\nu_i}$ , se desea una expresión para la actividad de un sólido o líquido puro. La actividad  $a_i$  satisface  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  [ecuación (11.2)], por lo que

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ \quad \text{sól. o líq. puro} \quad (11.20)$$

Como en la sección 5.1, se eligió un estado estándar de un sólido o líquido puro como el estado con  $P = 1 \text{ bar} \equiv P^\circ$  y  $T$  igual a la temperatura de la mezcla de reacción. Por tanto,  $\mu_i^\circ$  es una función sólo de  $T$ . Para encontrar  $\ln a_i$  en (11.20) se necesita  $\mu_i - \mu_i^\circ$ . Para una sustancia pura,  $\mu_i - \mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P) - \mu_i^*(T, P^\circ)$ , pues el estado estándar está a la misma temperatura que el sistema. La dependencia de la presión de  $\mu$  para una sustancia pura se encuentra a partir de  $d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dP$  como  $d\mu_i = V_{m,i} dP$  con  $T$  constante. La integración desde la presión estándar  $P^\circ$  hasta una presión arbitraria  $P$  da

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = \int_{P^\circ}^P V_{m,i} dP' \quad T \text{ const., sól. o líq. puro} \quad (11.21)$$

donde se añadió la prima a la variable de integración muda para evitar el uso de  $P$  con dos significados en la misma ecuación. La sustitución de (11.21) en (11.20) resulta en

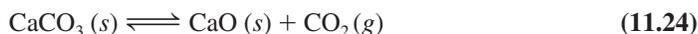
$$\ln a_i = \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P V_{m,i} dP' \quad \text{sól. o líq. puro, } T \text{ const.} \quad (11.22)$$

donde  $V_{m,i}$  es el volumen molar de  $i$  puro. Como los sólidos y los líquidos son del todo incompresibles, es una buena aproximación tomar  $V_{m,i}$  como independiente de  $P$  y sacarlo de la integral para obtener

$$\ln a_i \approx (P - P^\circ)V_{m,i}/RT \quad \text{sól. o líq. puro, } T \text{ const.} \quad (11.23)$$

En la presión estándar de 1 bar, la actividad de un sólido o un líquido puro es 1 (pues la sustancia está en su estado estándar).  $G$  es relativamente insensible a la presión en fases condensadas (sección 4.4). En consecuencia, se espera que  $a_i$  sea por completo insensible a la presión para sólidos y líquidos. Por ejemplo, un sólido con peso molecular de 200 y densidad de  $2.00 \text{ g/cm}^3$  tiene  $V_{m,i} = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . De (11.23), se encuentra que a  $P = 20 \text{ bar}$  y  $T = 300 \text{ K}$ ,  $a_i = 1.08$ , lo cual es muy cercano a 1. En tanto  $P$  se mantenga por debajo, digamos, de 20 bar, es posible aproximar la actividad de la mayoría de los sólidos y líquidos puros como 1. Esta aproximación no es válida para una sustancia con un  $V_m$  grande, como un polímero.

Por ejemplo, considere el equilibrio



La ecuación (11.6) da  $K^\circ = a[\text{CaO}(s)]a[\text{CO}_2(g)]/a[\text{CaCO}_3(s)]$ . Si  $P$  no es alta, se puede tomar la actividad de cada sólido como 1 y la actividad del gas (supuesto ideal) como  $P(\text{CO}_2)/P^\circ$  [ecuación (10.96) con la fugacidad sustituida por presión]. Por tanto,

$$K^\circ \approx a[\text{CO}_2(g)] \approx P(\text{CO}_2)/P^\circ \quad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (11.25)$$

Así, en una  $T$  dada, la presión  $\text{CO}_2$  arriba de  $\text{CaCO}_3(s)$  es constante. Adverta, sin embargo, que en el cálculo de  $\Delta G^\circ$  con  $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  sería erróneo omitir  $G_m$  para los sólidos  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$ . El hecho de que  $a$  para que cada sólido sea cercano a 1 significa que  $\mu - \mu^\circ (= RT \ln a)$  de cada sólido es casi 0. Sin embargo,  $\mu^\circ$  para cada sólido no es cercano a cero y debe incluirse al calcular  $\Delta G^\circ$ .

Considere ahora el equilibrio entre una sal sólida  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$  y una solución acuosa saturada de la sal. La reacción es



donde  $z_+$  y  $z_-$  son las cargas en los iones y  $\nu_+$  y  $\nu_-$  son los números de iones positivos y negativos. Al elegir la escala de molalidad para la especie del soluto, se tiene como constante de equilibrio para (11.26)

$$K^\circ = \frac{(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]} = \frac{(\gamma_+m_+/m^\circ)^{\nu_+}(\gamma_-m_-/m^\circ)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+}X_{\nu_-}(s)]}$$

donde  $a_+$ ,  $\gamma_+$  y  $m_+$  son la actividad, el coeficiente de actividad en la escala de molalidad y la molalidad del ion  $M^{z_+}(ac)$ . En tanto el sistema no esté a alta presión, se toma  $a = 1$  para la sal sólida pura. Al eliminar  $m^\circ$  de  $K^\circ$  y con  $(\gamma_\pm)^{\nu_++\nu_-} \equiv (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$  [ecuación (10.43)], se tiene como constante de equilibrio el **producto de solubilidad** ( $ps$ )

$$K_{ps} = (\gamma_\pm)^{\nu_++\nu_-}(m_+)^{\nu_+}(m_-)^{\nu_-} \quad (11.27)^*$$

La ecuación (11.27) es válida para cualquier sal, pero su principal aplicación es en sales sólo un poco solubles en agua. Para una sal muy soluble, la fuerza iónica de una solución saturada es alta, el coeficiente de actividad iónica medio  $\gamma_\pm$  difiere de manera sustancial de 1, y tal vez su valor no se conozca con exactitud. Además, la formación de par iónico puede ser sustancial en soluciones concentradas de una sal.

## EJEMPLO 11.4 Equilibrios de productos de solubilidad

Para AgCl en agua,  $K_{ps}$  es  $1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determine la solubilidad de AgCl a  $25^\circ\text{C}$  en a) agua pura; b) una solución de  $0.100 \text{ mol/kg}$   $\text{KNO}_3(ac)$ , y c) una solución de  $0.100 \text{ mol/kg}$  de  $\text{KCl}(ac)$ .

a) Para  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$  se tiene

$$K_{ps} = \gamma_\pm^2 m(\text{Ag}^+)m(\text{Cl}^-)$$

Debido al valor tan pequeño de  $K_{ps}$ , la fuerza iónica de una solución saturada de AgCl es extremadamente baja y  $\gamma_\pm$  se toma como 1. Como  $m(\text{Ag}^+) = m(\text{Cl}^-)$  en una solución que sólo contiene AgCl disuelto, se tiene  $1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{kg}^2 = [m(\text{Ag}^+)]^2$ . En consecuencia,  $m(\text{Ag}^+) = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . La solubilidad de AgCl en agua pura a  $25^\circ\text{C}$  es  $1.33 \times 10^{-5}$  moles por kilogramo de solvente.

b) La fuerza iónica de  $0.100 \text{ mol/kg}$  de una solución de  $\text{KNO}_3$  es  $0.100 \text{ mol/kg}$ . La ecuación de Davies (10.68) da  $\gamma_\pm = 0.78$ . Al fijar  $m(\text{Ag}^+) = m(\text{Cl}^-)$ , se tiene  $1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{kg}^2 = (0.78)^2 [m(\text{Ag}^+)]^2$ . En consecuencia,  $m(\text{Ag}^+) = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Advierta el aumento de 29% de solubilidad comparado con el del agua pura. El  $\text{KNO}_3$  agregado reduce  $\gamma_\pm$  e incrementa la solubilidad, fenómeno denominado *efecto salino*.

c) En  $0.100 \text{ mol/kg}$  de KCl, la fuerza iónica es  $0.100 \text{ mol/kg}$  y la ecuación de Davies da  $\gamma_\pm = 0.78$ . El  $\text{Cl}^-$  de AgCl es insignificante comparado con el de KCl. Al dejar  $m(\text{Cl}^-) = 0.100 \text{ mol/kg}$ , se tiene

$$1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{kg}^2 = (0.78)^2 m(\text{Ag}^+)(0.100 \text{ mol/kg})$$

Por tanto,  $m(\text{Ag}^+) = 2.9 \times 10^{-9} \text{ mol/kg}$ . Observe la gran reducción de la solubilidad en comparación con agua pura o con la solución de  $\text{KNO}_3$  (efecto de ion común).

### Ejercicio

Encuentre la solubilidad de AgCl en  $0.0200 \text{ mol/kg}$  de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(ac)$  a  $25^\circ\text{C}$ . Ignore el apareamiento iónico. (Respuesta:  $6.77 \times 10^{-9} \text{ mol/kg}$ .)

## Capítulo 11

Equilibrio químico en sistemas no ideales

En el ejemplo 11.4 se ignoró la posibilidad de formación de par iónico y se supuso que todo el cloruro de plata en solución existía como iones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Ésta es una buena suposición para soluciones diluidas de un electrolito 1:1. Sin embargo, al trabajar con  $K_{ps}$  para electrolitos que no sean 1:1, con frecuencia surge un error sustancial si no se toma en cuenta la formación del par iónico; véanse el problema 11.28 y L. Meites, J. S. F. Pode y H. C. Thomas, *J. Chem. Educ.*, **43**, 667 (1966).

Si bien la formación de par iónico se ignora en el ejemplo 11.4, a menudo no puede ignorarse la formación de iones complejos en las soluciones  $\text{AgCl}$ . Los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  reaccionan en solución acuosa para formar una serie de cuatro iones complejos:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(ac)$ ,  $\text{AgCl}(ac) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_4^{3-}$ . La inclusión de la formación de iones complejos muestra que, aunque los resultados de a) y b) en el ejemplo anterior son correctos, el resultado de c) es erróneo.

Para una reacción homogénea como  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$  o  $\text{HCN}(ac) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CN}^-(ac)$ , siempre habrá algo presente de cada especie en el equilibrio. En cambio, las reacciones que implican sólidos puros tienen la posibilidad de completarse. Por ejemplo, para  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ ,  $K^\circ = P(\text{CO}_2)/P^\circ$  [ecuación (11.25)]. A  $800^\circ\text{C}$ ,  $K^\circ = 0.24$  en esta reacción. Si se pone  $\text{CaCO}_3(s)$  en un recipiente vacío a  $800^\circ\text{C}$ , el  $\text{CaCO}_3$  se descompondrá hasta que  $P(\text{CO}_2)$  alcance 0.24 bar. Si el volumen del recipiente es lo bastante grande, quizá la totalidad del  $\text{CaCO}_3$  se descomponga antes de alcanzarse esta presión de equilibrio. De igual manera, si se añade un cristal de  $\text{AgCl}$  a un volumen lo bastante grande de agua, todo el  $\text{AgCl}$  se disuelve sin que  $\gamma_{\pm}^2 m(\text{Ag}^+)m(\text{Cl}^-)$  alcance  $K_{ps}$ .

**EJEMPLO 11.5** Cálculo de  $K_{ps}$ 

Los valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$ ,  $\text{Ag}^+(ac)$  y  $\text{SO}_4^{2-}(ac)$  son  $-618.41$ ,  $77.11$  y  $-744.53$  kJ/mol, respectivamente. Encuentre  $K_{ps}$  para  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ .

La reacción es  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$ . Se calcula  $\Delta G_{298}^\circ = 28.10$  kJ/mol. El uso de  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  da

$$K_{ps}^\circ = 1.2 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad K_{ps} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{kg}^3$$

**Ejercicio**

Los valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para  $\text{K}^+(ac)$ ,  $\text{Cl}^-(ac)$  y  $\text{KCl}(s)$  son  $-283.27$ ,  $-131.228$  y  $-409.14$  kJ/mol, respectivamente. Determine  $K_{ps}$  para  $\text{KCl}$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ . (Respuesta:  $8.68 \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ .)

**11.5 EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES NO IDEALES**

La actividad  $a_i$  del componente  $i$  de una mezcla de gases no ideales es [ecuaciones (10.96) y (10.99)]

$$a_i = f_i/P^\circ = \phi_i P_i/P^\circ = \phi_i x_i P/P^\circ \quad \text{donde } P^\circ \equiv 1 \text{ bar} \quad (11.28)$$

donde  $f_i$ ,  $\phi_i$ ,  $P_i$  y  $x_i$  son la fugacidad, el coeficiente de fugacidad, la presión parcial y la fracción molar del gas  $i$ , y  $P$  es la presión de la mezcla. La sustitución en  $K^\circ = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$  [ecuación (11.6)] da, en equilibrio en una reacción en fase gaseosa con coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ ,

$$K^\circ = \prod_i \left( \frac{f_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{\phi_i x_i P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (11.29)$$

El estado estándar de cada gas tiene la presión fija en 1 bar, por lo que  $\Delta G^\circ$  depende sólo de  $T$ . En consecuencia, la constante de equilibrio  $K^\circ$ , que es igual a  $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$  [ecuación (11.4)], depende sólo de  $T$ . Con la identidad  $\prod_i (a_i b_i) = \prod_i a_i \prod_i b_i$ , se reescribe (11.29) como

$$\frac{K^\circ}{\prod_i (\phi_i)^{\nu_i}} = \prod_i \left( \frac{x_i P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (11.30)$$

Para calcular la composición de equilibrio con  $T$  y  $P$  dadas de una mezcla de gases no ideales reactiva, es común el siguiente procedimiento aproximado. Se recurre a tablas de  $\Delta_f G_f^\circ$  de los gases reactivos para calcular  $\Delta G_r^\circ$  de la reacción. La constante de equilibrio  $K^\circ$  se calcula entonces a partir de  $\Delta G_r^\circ$ . Los coeficientes de fugacidad  $\phi_i^*(T, P)$  de los gases puros se encuentran con la ley de estados correspondientes con diagramas de  $\phi_i^*$  como función de la temperatura y presión reducidas (sección 10.10) o tablas de  $\phi_i^*(T, P)$  de los gases individuales. Luego, con la regla de Lewis-Randall  $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$  (sección 10.10), se estima  $\phi_i$  para cada gas en la mezcla. Se calcula la cantidad de lado izquierdo de (11.30), y después se usa (11.30) para determinar la composición de equilibrio mediante los procedimientos de la sección 6.4.

Un procedimiento mejor pero más complicado consiste en usar una ecuación de estado para la mezcla. Al principio se ajustan todas las  $\phi_i$  iguales a 1 y se resuelve (11.30) para la estimación inicial de la composición de equilibrio. Con la ecuación de estado para la mezcla se calcula cada  $\phi_i$  a partir de la ecuación (10.101) a esta composición. Estas  $\phi_i$  se usan en (11.30) para resolver respecto de una estimación mejorada de la composición de equilibrio, la cual se usa después con la ecuación de estado para encontrar las  $\phi_i$  mejoradas; y así sucesivamente. Se continúa hasta que ya no se encuentra un cambio adicional para la composición. Por ejemplo, véase H. F. Gibbard y M. R. Emptage, *J. Chem. Educ.*, **53**, 218 (1976).

## 11.6 PROGRAMAS COMPUTACIONALES PARA CÁLCULOS DE EQUILIBRIO

Un sistema natural de agua, como un lago o arroyo, puede contener una o dos docenas de sustancias químicas disueltas, las cuales reaccionan entre sí para formar cientos de posibles especies disueltas o precipitados sólidos. Para trabajar con este tipo de sistemas complejos es esencial un programa computacional. Hay dos métodos comunes de solución computacional de problemas de múltiples equilibrios con  $T$  y  $P$  constantes. Un enfoque usa las constantes de equilibrio y encuentra las cantidades de las especies que satisfacen las expresiones de la constante de equilibrio y los requerimientos estequiométricos (conservación de materia). Otro enfoque escribe  $G$  en cada fase como  $G = \sum_i n_i \mu_i$ , donde cada  $\mu_i$  se expresa como función de la composición. Después se reduce  $G$  del sistema mediante la variación de la composición sujeta a los requerimientos estequiométricos (véanse los detalles en W. R. Smith y R. W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, Krieger, 1991). La mayor parte de los siguientes programas tiene una base de datos incorporada de datos de energía libre y parámetros para estimar los coeficientes de actividad iónica.

Los programas MINTEQA2 ([www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm](http://www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm); véase también [www.lwr.kth.se/English/oursoftware/vminteq](http://www.lwr.kth.se/English/oursoftware/vminteq)), PHREEQC ([www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWG\\_coupled/phreeqc](http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWG_coupled/phreeqc)) y MINEQL+ ([www.mineql.com](http://www.mineql.com)) son programas computacionales similares para el cálculo de sistemas acuosos naturales y de laboratorio con fuerzas iónicas menores que 0.5 mol/kg. Los coeficientes de actividad iónica se estiman a partir de la fórmula de Debye-Hückel (10.57) con un término proporcional a  $I_m$  añadido y parámetros ajustados para cada especie. Si no se dispone de estos parámetros, se usa la ecuación de Davies. Los coeficientes de actividad para especies de solutos sin carga se estiman a partir de la fórmula

$$\log_{10} \gamma_i = 0.1(I_m/m^\circ)$$

Se han encontrado coeficientes de actividad determinados de manera experimental de varios solutos sin carga en soluciones acuosas para ajustar la ecuación  $\log_{10} \gamma_i = b_i(I_m/m^\circ)$ , donde  $b_i$  difiere para especies distintas. Para varias especies en agua a 25°C,  $b_i$  es aproximadamente 0.1. PHREEQC también usa el método de Pitzer para los coeficientes de actividad.

El programa EQS4WIN ([www.math.trekk.com](http://www.math.trekk.com)) resuelve problemas de equilibrios múltiples que implican varias fases pero no coeficientes de actividad ni fugacidad, y las fases se suponen ideales. Está disponible una versión de demostración gratuita.

ChemSage [[www.esm-software.com/chemsage/](http://www.esm-software.com/chemsage/); G. Eriksson y K. Hack, *Metallurg. Trans. B*, **21B**, 1013 (1990)] es un programa de propósito general para DOS que realiza cálculos de equilibrio químico no ideal en sistemas multifase con temperaturas hasta 6 000 K y presiones hasta de 1 Mbar. Para gases no ideales, los coeficientes de fugacidad se encuentran con la ecuación virial. Para ecuaciones de electrolito acuosas se usan las ecuaciones de Pitzer. En el caso de

## Capítulo 11

Equilibrio químico en sistemas no ideales

soluciones de no electrolito, el usuario puede elegir varios modelos para estimar coeficientes de actividad. FactSage ([www.factsage.com](http://www.factsage.com)) es una sucesora de ChemSage en Windows.

HSC Chemistry ([www.esm.software.com/hsc/](http://www.esm.software.com/hsc/) y [www.hsc-chemistry.net](http://www.hsc-chemistry.net)) es un programa de Windows para cálculos de equilibrio químico multifase. Los gases se suponen ideales y el usuario debe especificar los coeficientes de actividad para las especies en solución.

Los programas Equilib-Web ([www.crct.polymtl.ca/equiweb.html](http://www.crct.polymtl.ca/equiweb.html)) y AqualibWeb ([www.crct.polymtl.ca/aquaweb.html](http://www.crct.polymtl.ca/aquaweb.html)) efectúan cálculos en línea para sistemas de gases ideales o soluciones acuosas diluidas ideales, y se limitan a sistemas con no más de tres reactivos y cinco elementos.

## 11.7 DEPENDENCIAS DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN

De acuerdo con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  [ecuación (11.4)], se tiene

$$\ln K^\circ = -\Delta G^\circ/RT \quad (11.31)$$

donde  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  es el cambio estándar en la energía de Gibbs (todas las especies en sus estados estándar). Para gases y para líquidos y sólidos puros, se eligió un estado estándar con presión fija ( $P^\circ = 1$  bar), por lo que en este caso  $\Delta G^\circ$  y en consecuencia  $K^\circ$  son independientes de la presión y dependen sólo de  $T$ . Para soluciones líquidas y sólidas, se eligió un estado estándar de presión variable, con la presión de estado estándar igual a la presión real de la solución, por lo que en este caso  $\Delta G^\circ$  y  $K^\circ$  son funciones tanto de  $T$  como de  $P$ .

La diferenciación de (11.31) respecto de  $T$  da

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{(\partial \Delta G^\circ / \partial T)_P}{RT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ + T \Delta S^\circ}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (11.32)^*$$

Al derivar (11.32) se usó  $(\partial \Delta G^\circ / \partial T)_P = (\partial / \partial T)_P \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i (\partial \mu_i^\circ / \partial T)_P = -\sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ = -\Delta S^\circ$  pues  $(\partial \mu_i^\circ / \partial T)_P = -\bar{S}_i^\circ$  [ecuación (9.30)]. Cuando no hay soluciones líquidas o sólidas, la derivada parcial en (11.32) se vuelve una derivada ordinaria.  $\Delta H^\circ$  es igual a  $\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ$ , donde las  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos y las  $\bar{H}_i^\circ$  son las entalpías molares de estado estándar o las entalpías molares parciales. Para la aplicación de (11.32) a reacciones en solución, consulte el problema 11.41.

En la figura 11.5 se grafica la constante de ionización en la escala de molalidad  $K_a^\circ$  del agua líquida saturada (agua en equilibrio con vapor de agua) contra la temperatura. La presión no es constante en esta gráfica, pero debajo de 250°C el efecto de la variación de la presión sobre  $K_a^\circ$  es ligero. En el máximo de 220°C en  $K_a^\circ$ ,  $\partial \ln K_a^\circ / \partial T$  es cero y  $\Delta H^\circ$  de ionización es cero [ecuación (11.32)]. La fuerte dependencia de la temperatura de  $\Delta H^\circ$  de la ionización del agua (que va de +60 kJ/mol a 0°C a -100 kJ/mol a 300°C) es un ejemplo de que, en muchas reacciones iónicas en solución acuosa,  $\Delta H^\circ$  depende en gran medida de  $T$  (en contraste con reacciones de fase gaseosa, donde  $\Delta H^\circ$  suele variar de manera muy lenta con  $T$ ).

Considere una reacción en la cual todos los reactivos y productos están en una solución líquida o sólida. La diferenciación de (11.31) respecto de  $P$  da

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

donde se usó  $(\partial \mu_i^\circ / \partial P)_T = \bar{V}_i^\circ$  [ecuación (9.31)]. Si una reacción implica especies en una solución líquida o sólida y especies no en una solución líquida o sólida (por ejemplo, un producto de solubilidad), entonces al calcular  $\Delta V^\circ$  sólo se consideran especies en la solución. Las especies no en solución tienen estados estándar independientes de la presión y no contribuyen a  $\partial \Delta G^\circ / \partial P$ . (Sin embargo, debe tenerse en cuenta el efecto de la presión en la actividad de tales especies en  $K^\circ$ .) Por tanto, para cualquier reacción

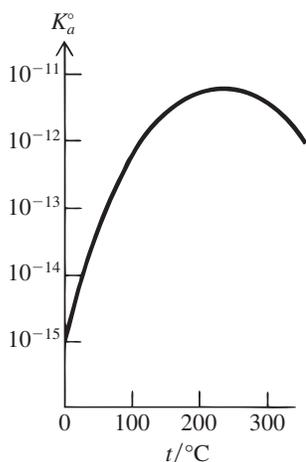


Figura 11.5

Constante de ionización  $K_a^\circ = \gamma_{\pm}^2 m_{\pm} / (m^\circ)^2$  para agua líquida saturada contra temperatura. La escala vertical es logarítmica. [Datos de H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968).]

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{soln}}^\circ}{RT} \quad (11.33)$$

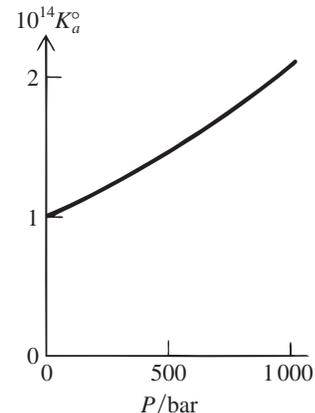
donde el subíndice es un recordatorio para incluir sólo especies en solución al calcular  $\Delta V_{\text{soln}}^\circ$ . Casi siempre  $\Delta V_{\text{soln}}^\circ$  es pequeño, y la dependencia de la presión de  $K^\circ$  es ligera a menos que haya altas presiones.

En la figura 11.6 se grafica la constante de ionización  $K_a^\circ$  [ecuación (11.12)] para agua a 25°C como función de la presión. Un aumento de  $P$  de 1 a 200 bar incrementa  $K_a^\circ$  18%, y un aumento de 1 a 1 000 bar casi duplica  $K_a^\circ$ . El efecto de la presión en equilibrios acuosos es significativo en agua de mar, pues la profundidad del piso oceánico típica es de 4 000 m (donde la presión es de 400 bar) y las trincheras oceánicas pueden tener una profundidad de 10 000 m con una presión de 1 000 bar. (Los cachalotes se sumergen a una profundidad de 2 500 m en busca de alimento.) El efecto de la presión en equilibrios acuosos se revisa en R. H. Byrne y S. H. Laurie, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 871 (1999).

Si bien  $K^\circ$  depende sólo un poco de la presión, suele depender mucho de la temperatura, pues  $\Delta H^\circ$  en (11.32) suele ser grande. Por ejemplo, la reacción  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  tiene  $\Delta H^\circ \approx -25$  kcal/mol, y su constante de equilibrio  $K^\circ$  disminuye desde  $3 \times 10^{13}$  a 200 K hasta  $3 \times 10^{-7}$  a 1 000 K (figura 6.6).

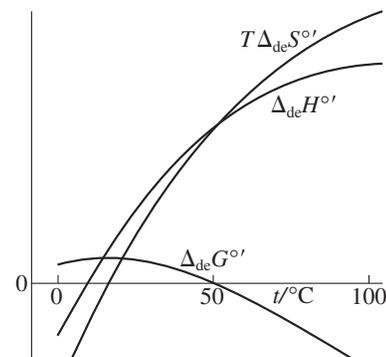
Otro ejemplo es la desnaturalización (despliegue) de una proteína. Una molécula de proteína es un polímero de aminoácido de cadena larga. Las enzimas son proteínas globulares. En una proteína globular, ciertas porciones de cadena se enrollan en segmentos helicoidales que se estabilizan por medio de enlaces de hidrógeno entre una vuelta de la hélice y la siguiente. La proteína parcialmente enrollada se repliega sobre sí misma para dar una forma neta más o menos elipsoidal. El plegamiento no es aleatorio, sino que se determina en parte por los enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y los enlaces covalentes S—S entre los aminoácidos que contienen azufre. En la reacción de desnaturalización, la proteína se despliega en una conformación aleatoria denominada ovillo aleatorio.

El rompimiento de los enlaces de hidrógeno durante la desnaturalización requiere energía y produce una estructura de proteína más desordenada, y por ello contribuye positivamente a  $\Delta_{\text{de}}H^\circ$  y  $\Delta_{\text{de}}S^\circ$  (donde de indica desnaturalización). Además, las interacciones entre las dos formas de la proteína y el agua solvente llevan a contribuciones negativas a  $\Delta_{\text{de}}H^\circ$  y  $\Delta_{\text{de}}S^\circ$ , que con rapidez pierden importancia conforme aumenta  $T$ . Por tanto,  $\Delta_{\text{de}}H^\circ$  y  $\Delta_{\text{de}}S^\circ$  aumentan con rapidez cuando crece  $T$  (figura 11.7). El resultado neto es la curva  $\Delta_{\text{de}}G^\circ$  contra  $T$  en la figura 11.7, la cual muestra que la desnaturalización ocurre cuando  $T$  se incrementa. En el intervalo de temperatura en el cual ocurre la desnaturalización,  $\Delta_{\text{de}}H^\circ$  es grande (por lo común de 200 a 600 kJ/mol), por lo que la desnaturalización ocurre sobre un pequeño intervalo de  $T$ . Por ejemplo, la enzima digestiva quimotripsina en solución acuosa con pH 2 se encuentra en 97% en su forma nativa (globular) a 37°C, y 96% desnaturalizada a 50°C. Advierta de la figura 11.7 que  $\Delta_{\text{de}}H^\circ$  y  $\Delta_{\text{de}}S^\circ$  pueden ser cada uno positivo o negativo, según la  $T$ . La forma parabólica de la curva  $\Delta_{\text{de}}G^\circ$  indica que  $\Delta_{\text{de}}G^\circ$  se vuelve negativa a cierta temperatura por debajo de 0°C; de hecho, se ha observado desnaturalización de proteínas en agua superenfriada (P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton, 1996, sec. 1.2.2).



**Figura 11.6**

Constante de ionización del agua  $K_a^\circ$  contra presión a 25°C. [Datos de D. A. Lown *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).]



**Figura 11.7**

Dependencias típicas con la temperatura de cantidades termodinámicas para la desnaturalización de una proteína en agua.

## 11.8 RESUMEN DE ESTADOS ESTÁNDAR

La constante de equilibrio para una reacción es  $K^\circ = \prod_i (a_{i,\text{ecc}})^{\nu_i}$  [ecuación (11.6)]. La actividad de la especie  $i$  es  $a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT]$  [ecuación (11.1)], donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico del estado estándar de  $i$ . La elección del estado estándar determina por tanto  $a_i$ , así como la forma de la constante de equilibrio.

La tabla 11.1 resume las elecciones de estado estándar hechas en las secciones anteriores y lista las formas de los potenciales líquidos.

## 11.9 CAMBIO DE LA ENERGÍA DE GIBBS DE UNA REACCIÓN

El término *cambio de energía de Gibbs de una reacción* tiene al menos tres significados, que se tratan a continuación.

1.  $\Delta G^\circ$ . El cambio de energía de Gibbs molar estándar  $\Delta G^\circ$  para una reacción se define mediante (11.5) como  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ , donde  $\mu_i^\circ$  es el valor del potencial químico de la sustancia  $i$  en su estado estándar. Como  $\mu_i^\circ$  es una cantidad intensiva y  $\nu_i$  es un número adimensional,  $\Delta G^\circ$  es una cantidad intensiva con unidades J/mol o cal/mol. Para una reacción en fase gaseosa, el estado estándar de cada gas es el gas ideal puro hipotético a 1 bar. Para una reacción en solución líquida con el uso de escala de molalidades, el estado estándar de cada uno de los solutos no electrolíticos es el estado hipotético con  $m_i = 1$  mol/kg y  $\gamma_{m,i} = 1$ . Estos estados estándar no corresponden a los estados de los reactivos en la mezcla de reacción. Por tanto,  $\Delta G^\circ$  (y  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , etc.) no se refiere al cambio real en la mezcla de reacción, sino a un cambio hipotético desde los estados estándar de los reactivos separados hasta los estados estándar de los productos separados.

TABLA 11.1

Resumen de estados estándar y potenciales químicos<sup>a</sup>

Sustancia	Estado estándar	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$
Gas (puro o en mezcla gaseosa)	Gas puro ideal a 1 bar y $T$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (f_i/P^\circ)$
Líquido puro o sólido puro	Sustancia pura a 1 bar y $T$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_{m,i} dP'$
Componente de la solución, Convención I	$i$ puro en $T$ y $P$ de la solución	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln (\gamma_{i,i} x_i)$
Solvente A	A puro en $T$ y $P$ de la solución	$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln (\gamma_A x_A)$
Soluto no electrolítico: Convención II	Estado ficticio con $x_i = 1 = \gamma_{i,i}$	$\mu_i = \mu_{i,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{i,i} x_i)$
escala de molalidades	Estado ficticio con $m_i/m^\circ = 1 = \gamma_{m,i}$	$\mu_i = \mu_{m,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{m,i} m_i/m^\circ)$
escala de concentraciones	Estado ficticio con $c_i/c^\circ = 1 = \gamma_{c,i}$	$\mu_i = \mu_{c,i}^\circ(T, P) + RT \ln (\gamma_{c,i} c_i/c^\circ)$
Soluto electrolítico: escala de molalidades	Estado ficticio con $\gamma_\pm = 1 = \nu_\pm m_i/m^\circ$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$

<sup>a</sup>Comportamientos límites:  $\phi_i \rightarrow 1$  cuando  $P_i \rightarrow 0$  donde  $f_i = \phi_i x_i P$ ;  $\gamma_{i,i} \rightarrow 1$  cuando  $x_i \rightarrow 1$ ;  $\gamma_A^\infty = 1$ ;  $\gamma_{i,i}^\infty = 1$ ;  $\gamma_{m,i}^\infty = 1$ ;  $\gamma_{c,i}^\infty = 1$ ;  $\gamma_\pm^\infty = 1$ .

2.  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ . La ecuación (4.99) se lee  $dG/d\xi = \sum_i \nu_i \mu_i$  con  $T$  y  $P$  constantes, donde  $\xi$  es el grado de avance de la reacción, las  $\mu_i$  son los potenciales químicos reales en la mezcla de reacción con cierto valor particular de  $\xi$ , y  $dG$  es el cambio infinitesimal de la energía de Gibbs de la mezcla de la reacción debido al cambio en el grado de avance de la reacción de  $\xi$  a  $\xi + d\xi$ :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (11.34)$$

La suma del lado derecho de (11.34) se denota con frecuencia con  $\Delta_r G$  o  $\Delta G$ , pero esta notación es confusa en cuanto a que  $\sum_i \nu_i \mu_i$  no es el cambio en  $G$  del sistema cuando ocurre la reacción, sino la tasa de cambio instantánea en  $G$  respecto de  $\xi$ . Si la mezcla de la reacción fuera de masa infinita, de modo que el cambio infinito en  $\xi$  no cambiara las  $\mu_i$  en la mezcla, entonces  $\sum_i \nu_i \mu_i \times 1$  mol sería  $\Delta G$  para un cambio  $\Delta \xi = 1$  mol. Advierta que  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  es la pendiente de la curva  $G$  contra  $\xi$  (figura 4.7).

3.  $\Delta G$ . De la ecuación (9.23), la energía de Gibbs  $G$  de una mezcla de reacción homogénea en un instante dado es igual a  $\sum_i n_i \mu_i$ , donde  $n_i$  (no confundir con los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ ) es el número de moles de  $i$  en la mezcla y  $\mu_i$  es su potencial químico en la mezcla. Si en los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  estas cantidades son  $n_{i,1}$ ,  $\mu_{i,1}$  y  $n_{i,2}$ ,  $\mu_{i,2}$ , respectivamente,

entonces el cambio real  $\Delta G$  en la energía de Gibbs del sistema reactivo del tiempo  $t_1$  a  $t_2$  es  $\Delta G = \sum_i n_{i,2} \mu_{i,2} - \sum_i n_{i,1} \mu_{i,1}$ .

Las cantidades  $\Delta G^\circ$  y  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  están relacionadas. La sustitución de  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  [ecuación (11.2)] en (11.34) da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Con  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$  [ecuación (11.5)] y  $\sum_i \nu_i \ln a_i = \sum_i (\ln a_i)^{\nu_i} = \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i}$  [ecuaciones (1.70) y (1.69)], se obtiene

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (11.35)$$

donde  $Q$  es el **cociente de reacción** (usado por primera vez en la sección 6.4). Como  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  [ecuación (11.4)], la ecuación (11.35) se escribe como

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = RT \ln (Q/K^\circ) \quad (11.36)$$

Las actividades de los productos aparecen en el numerador de  $Q$ . Al principio de la reacción cuando no hay productos,  $Q = 0$  y (11.36) da  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = -\infty$ . (Note la pendiente negativamente infinita de la curva  $G$  contra  $\xi$  en la figura 4.7 en  $\xi = 0$ .) Antes de alcanzar el equilibrio se tiene  $Q < K^\circ$  y  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} < 0$ . En equilibrio,  $Q = K^\circ$  y  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = 0$ . Para un sistema con  $Q > K^\circ$ , (11.36) da  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} > 0$  y la reacción procede a la inversa;  $Q$  disminuye hasta que en equilibrio  $Q = K^\circ$ ,  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = 0$  y  $G$  se reduce. La dirección de la reacción espontánea con  $T$  y  $P$  constantes se determina por el signo de  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ .

Una reacción dada con  $T$  y  $P$  fijas tiene un valor único de  $\Delta G^\circ$ , pero  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  en el sistema puede tener cualquier valor de  $-\infty$  a  $+\infty$ .

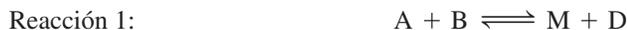
En lugar de  $\Delta G^\circ$ , los bioquímicos usan a menudo la cantidad  $\Delta G^{\circ'}$ , definida como

$$\Delta G^{\circ'} \equiv \sum_{i \neq \text{H}^+} \nu_i \mu_i^\circ + \nu(\text{H}^+) \mu^{\circ'}(\text{H}^+) \quad (11.37)$$

donde  $\mu^{\circ'}(\text{H}^+)$  es el potencial químico de  $\text{H}^+$  a una actividad de  $\text{H}^+$  de  $10^{-7}$ . Como los fluidos biológicos tienen molalidades de  $\text{H}^+$  cercanas a  $10^{-7}$  mol/kg, los valores de  $\Delta G^{\circ'}$  son más relevantes para reacciones en organismos vivos que los valores  $\Delta G^\circ$ , los cuales tienen una molalidad de estados estándar de 1 mol/kg.

## 11.10 REACCIONES ACOPLADAS

Suponga que ocurren dos reacciones químicas en un sistema y hay una especie química que participa en ambas. Las reacciones están entonces *acopladas*, pues una reacción influye en la posición de equilibrio de la segunda reacción. Así, suponga que la especie M es un producto de la reacción 1 y es un reactivo en la reacción 2:



Si la reacción 1 tiene  $\Delta G^\circ \gg 0$  y la constante de equilibrio  $K \ll 1$ , entonces, en concentraciones ordinarias, muy poco de A y B reaccionará para producir M y D en ausencia de la reacción 2. Si la reacción 2 tiene  $\Delta G^\circ \ll 0$  y  $K \gg 1$ , entonces, si ambas reacciones ocurren, la reacción 2 gastará grandes cantidades de M, lo que permite que la reacción 1 proceda hasta un grado sustancial.

Un ejemplo de reacciones acopladas es la observación de que la mayoría de las sales de fosfato es virtualmente insoluble en agua, pero muy soluble en soluciones acuosas de ácidos fuertes. En soluciones ácidas, la relativamente fuerte base de Brønsted  $\text{PO}_4^{3-}$  reacciona en alto grado con  $\text{H}_3\text{O}^+$  para producir un ácido en extremo débil  $\text{HPO}_4^{2-}$  (el cual reacciona de modo adicional con  $\text{H}_3\text{O}^+$  para producir  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), lo que reduce en forma considerable la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  en solución y desplaza el equilibrio producto-solubilidad (11.26) de la sal de fosfato hacia la derecha.

## Capítulo 11

Equilibrio químico en sistemas no ideales

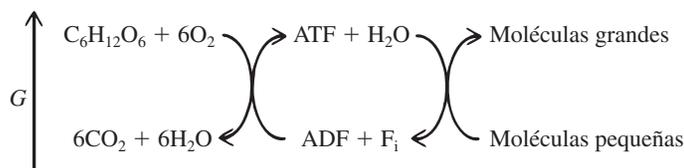
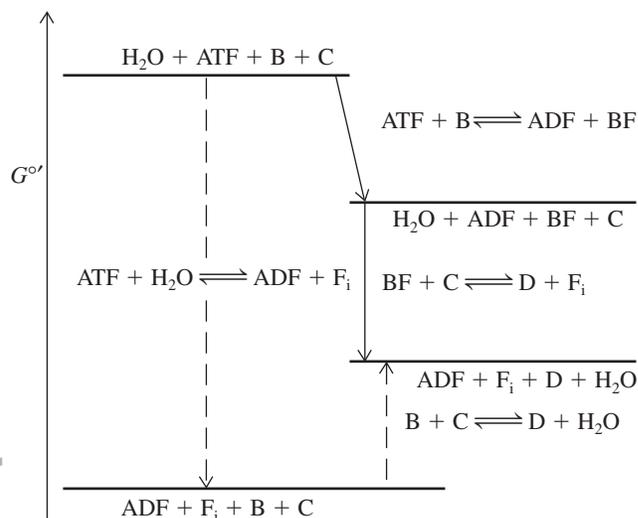


Figura 11.8

Acoplamiento bioquímico.

Figura 11.9

 $G^{\circ'}$  para especies implicadas en las reacciones acopladas (11.38).

Un tipo diferente de acoplamiento de reacción es importante en biología. La hidrólisis de adenosina trifosfato (ATF) a adenosina difosfato (ADF) más fosfato inorgánico ( $P_i$ ) tiene  $\Delta G^{\circ} < 0$  y es termodinámicamente favorecida. En organismos vivos, esta hidrólisis se acopla a procesos termodinámicamente no favorecidos, como la síntesis de grandes productos bioquímicos (por ejemplo, aminoácidos, proteínas, ARN y ADN) a partir de moléculas pequeñas, el transporte de especies químicas de regiones de bajo potencial a regiones de alto potencial (transporte activo, sección 12.4) y la contracción muscular para efectuar trabajo mecánico. La resíntesis desfavorable termodinámicamente de ATF a partir de ADF ocurre al acoplarse con la oxidación de glucosa, para lo cual  $\Delta G^{\circ} < 0$ . Véase la figura 11.8.

Como ejemplo de un esquema de acoplamiento bioquímico, la síntesis termodinámicamente desfavorable  $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$  se produce al acoplarla con la hidrólisis del ATF de acuerdo con las reacciones catalizadas por enzimas



donde la especie intermedia BF (B fosforilado) es común a las dos reacciones. La reacción neta para la secuencia (11.38) es



que es la suma de  $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$  y  $ATF + H_2O \rightleftharpoons ADF + F_i$ . En este esquema,  $\bar{G}^{\circ}$  de  $BF + H_2O$  es sustancialmente mayor que  $\bar{G}^{\circ}$  de  $B + F_i$ , de modo que la constante de equilibrio de  $BF + C \rightleftharpoons D + F_i$  es mucho mayor que la de la reacción desacoplada  $B + C \rightleftharpoons D + H_2O$ . Véase la figura 11.9. (Todas las especies en esta reacción están en solución acuosa.)

Las ecuaciones de reacciones como  $ATF + H_2O \rightleftharpoons ADF + F_i$  o la de (11.38) se llaman *ecuaciones de reacciones bioquímicas*. En una ecuación de reacción bioquímica, los átomos de hidrógeno y las cargas no están balanceadas, y los símbolos como ATF y  $F_i$  representan la suma de todas las formas en las cuales existen ATF y fosfato inorgánico. Así,  $F_i$  incluye especies como  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  y  $MgHPO_4$ , las cuales existen en equilibrio entre sí; ATF incluye especies como  $ATF^{4-}$ ,  $HATF^{3-}$ ,  $H_2ATF^{2-}$ ,  $MgATF^{2-}$ , etc. Para analizar los detalles de procesos bioquímicos se usan *ecuaciones de reacciones químicas*, como  $ATF^{4-} + H_2O \rightleftharpoons ADF^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$ , en las cuales los átomos y las cargas están balanceadas. La relación entre las constantes de equilibrio de reacciones bioquímicas y las de reacciones químicas se analizan en R. A. Alberty y A. Cornish-Bowden, *Trends Biochem. Sci.*, **18**, 288 (1993); R. N. Goldberg *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 515 (1993); R. A. Alberty, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1641 (1994); y R. A. Alberty, *Thermodynamics of Biochemical Reactions*, Wiley-Interscience, 2003.

Hay que tener cuidado al aplicar la termodinámica a los organismos vivos. Los organismos y las células que los componen son sistemas abiertos (y no cerrados), y no están en equilibrio. Las velocidades de las reacciones químicas quizá sean más relevantes que los valores de las constantes de equilibrio.

Para un análisis de estos puntos, véanse B. E. C. Banks, *Chem. Brit.*, **5**, 514 (1969); L. Pauling, *ibid.*, **6**, 468 (1970); D. Wilkie, *ibid.*, **6**, 472; A. F. Huxley, *ibid.*, **6**, 477; R. A. Ross y C. A. Vernon, *ibid.*, **6**, 541; y B. E. C. Banks y C. A. Vernon, *J. Theor. Biol.*, **29**, 301 (1970). Hay una formulación de la termodinámica de no equilibrio ideada para aplicarse a sistemas biológicos en H. Qian y D. A. Beard, *Biophys. Chem.*, **114**, 213 (2005).

## 11.11 RESUMEN

La actividad  $a_i$  de una especie  $i$  en un sistema se define para satisfacer  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ . La sustitución en condición de equilibrio químico  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  lleva a  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ , la cual relaciona el cambio de la energía de Gibbs estándar  $\Delta G^\circ$  con la constante de equilibrio  $K^\circ \equiv \prod_i (a_{i,ec})^{\nu_i}$ . En reacciones en solución, se usa la escala de reacciones molares para el solvente (A) y la escala de molalidades es más común para cada soluto ( $i$ ); se tiene que  $a_A = \gamma_{x,A} x_A$  y  $a_i = \gamma_{m,i} m_i / m^\circ$ , donde las  $\gamma$  son los coeficientes de actividad. En soluciones diluidas, es razonable aproximar  $a_A$  como 1 y  $\gamma_{m,i}$  como 1 para no electrolitos. Para iones, la ecuación de Davies sirve para estimar  $\gamma_m$ . Es posible aproximar como 1 la actividad de un sólido puro o de un líquido puro no a alta presión. Se analizaron los cálculos para ionización de ácidos débiles y para el equilibrio del producto de solubilidad de sales. Para gases,  $a_i = f_i / P^\circ = \phi_i x_i P / P^\circ$ . La regla de Lewis-Randall  $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$  o una ecuación de estado sirven para estimar coeficientes de fugacidad en mezclas de gases. Las dependencias de la temperatura y la presión de  $K^\circ$  están dadas por (11.32) y (11.33).

Algunos tipos importantes de cálculos de este capítulo son:

- Cálculo de constantes de equilibrio para sistemas no ideales a partir de datos de  $\Delta_f G^\circ$  con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ .
- Cálculo de molalidades de equilibrio en equilibrios de electrolitos (p. ej., ionización de ácido débil, producto de solubilidad) con la ecuación de Davies para estimar coeficientes de actividad.
- Cálculo de equilibrios de gases no ideales.
- Cálculo de cambios en  $K^\circ$  con cambios de temperatura y presión.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

*Denbigh*, secciones 4.5, 4.9, cap. 10; *McGlashan*, secciones 12.13, 12.14, 12.15, 18.10, 20.9-20.11; J. E. Ricci, *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton, 1952; J. N. Butler y D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium*, Wiley, 1998.

Constantes de equilibrio en agua (inclusive constantes de ionización de ácido y bases, productos de solubilidad, constantes de estabilidad de iones complejos, y para la formación de par iónico): A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, vols. 1-6, Plenum, 1974-1989.

## PROBLEMAS

*Donde sea necesario, estime los coeficientes de actividad con la ecuación de Davies.*

### Sección 11.1

**11.1** ¿Verdadero o falso? *a)* Las actividades son adimensionales. *b)* La actividad de estado estándar  $a_i^\circ$  es igual a 1.

### Sección 11.3

**11.2** ¿Verdadero o falso? *a)* El producto de las molalidades de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en agua a 25°C y 1 bar es siempre  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ . *b)* Para el ácido débil  $\text{HX}(ac)$ ,  $\gamma_+ \gamma_- = \gamma_\pm$ . *c)* El grado de ionización de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac)$  permanece sin cambio si se disuelve un poco de  $\text{NaCl}$  en la solución. *d)* En una solución preparada agregando  $m$  moles de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a 1 kg de agua, la molalidad de  $\text{H}^+$  nunca excede  $m \text{ mol}/\text{kg}$ .

**11.3** En la expresión (11.15) para la constante de ionización  $K_a$ ,  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  incluye *a)* sólo los iones hidronios que provienen de la ionización de  $\text{HX}$ ; *b)* todos los iones hidronios en la solución, sin importar su procedencia.

**11.4** Para el ácido fórmico  $\text{HCOOH}$ ,  $K_a = 1.80 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{kg}$  en agua a 25°C y 1 bar. *a)* Para una solución de 4.603 g de  $\text{HCOOH}$  en 500.0 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a 25°C y 1 bar, encuentre la molalidad de  $\text{H}^+$  con la mayor exactitud posible. *b)* Repita el cálculo si se añaden 0.1000 moles de  $\text{KCl}$  a la solución de *a)*. *c)* Encuentre la molalidad de  $\text{H}^+$  en una solución a 25°C y 1 bar preparada al agregar 0.1000 mol de ácido fórmico y 0.2000 mol de formiato potásico a 500.0 g de agua.

**11.5** *a)* Escriba un programa de computadora para calcular  $m(\text{H}^+)$  en una solución del ácido  $\text{HX}$  para un intervalo de molalidades estequiométricas de  $m_1$  a  $m_2$  en pasos de  $\Delta m$ . Las entradas son  $K_a^\circ$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  y  $\Delta m$ . Estime  $\gamma_\pm$  con la ecuación de Davies. Suponga que los  $\text{H}^+$  de la ionización de  $\text{H}_2\text{O}$  son insignificantes. Ejecute una prueba de su programa con  $K_a^\circ = 0.01$  y compare los resultados con el valor de la figura 11.3 de  $m(\text{H}^+) = 0.00173 \text{ mol}/\text{kg}$  a  $m = 0.00200 \text{ mol}/\text{kg}$ . *b)* Explique por qué su programa no dará resultados exactos con molalidades extremadamente bajas y molalidades altas.

**11.6** Dados los siguientes valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  (kJ/mol) de tablas NBS (sección 5.9): -27.83 para  $\text{H}_2\text{S}(ac)$  sin ionizar, 12.08 para

$\text{HS}^- (ac)$  y 85.8 para  $\text{S}^{2-} (ac)$ , calcule las constantes de ionización  $K_a^\circ$  para los ácidos  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HS}^-$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. Compare con los valores experimentales (problema 11.14). Si la discrepancia le sorprende, consulte la sección 6.4.

**11.7** Calcule la molalidad de  $\text{H}^+$  en una solución acuosa de HCN de  $1.00 \times 10^{-5}$  mol/kg a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar, si  $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$  mol/kg para HCN a  $25^\circ\text{C}$ .

**11.8** Calcule  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en una solución acuosa de 0.20 mol/kg de NaCl a  $25^\circ\text{C}$ .

**11.9** El cuerpo humano se encuentra por lo común a  $98.6^\circ\text{F} = 37.0^\circ\text{C}$ . a) Con la expresión del problema 11.38 calcule  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en agua pura a  $37^\circ\text{C}$ . b) Sólo con datos del apéndice, estime  $K_a^\circ$  a  $37^\circ\text{C}$  y compare con el valor encontrado en el inciso a). Indique cualquier aproximación que realice.

**11.10** Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en una solución acuosa de  $1.00 \times 10^{-8}$  mol/kg de HCl a  $25^\circ\text{C}$ .

**11.11** Se encuentra que una solución de 0.200 mol/kg del ácido HX tiene  $m(\text{H}_3\text{O}^+) = 1.00 \times 10^{-2}$  mol/kg. Determine  $K_a$  para este ácido.

**11.12** Estime  $a(\text{H}_2\text{O})$  en una solución acuosa de 0.50 mol/kg de NaCl; considere  $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1$ .

**11.13** Encuentre  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  en una solución de 0.10 mol/kg de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ , si  $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$  mol/kg para  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . (Sugerencia: El ion acetato es una base y reacciona con agua como sigue:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{OH}^-$ .) Demuestre que la constante de equilibrio para esta reacción es  $K_b = K_w/K_a$ . Ignore el  $\text{OH}^-$  que proviene de la ionización del agua.

**11.14** Para  $\text{H}_2\text{S}$ , la constante de ionización es  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/kg en agua a  $25^\circ\text{C}$ . Para  $\text{HS}^-$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ , la constante de ionización es  $0.8 \times 10^{-17}$  mol/kg (con una incertidumbre de un factor de 2) [S. Licht *et al.*, *Anal. Chem.*, **62**, 1356 (1990)]. a) Ignore los coeficientes de actividad y calcule las molalidades de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  en 0.100 mol/kg en solución acuosa de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $25^\circ\text{C}$ , con aproximaciones razonables para simplificar el cálculo. b) Lo mismo que a), excepto que los coeficientes de actividad tienen que incluirse en los cálculos. Para la ionización de  $\text{HS}^-$ , use la forma de la ecuación de Davies que corresponde a (10.57).

**11.15** Con estos valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  (kJ/mol):  $-454.8$  para  $\text{Mg}^{2+} (ac)$ ,  $-128.0$  para  $\text{IO}_3^- (ac)$  y  $-587.0$  para el par iónico  $\text{MgIO}_3^+ (ac)$ , encuentre  $K^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{Mg}^{2+} (ac) + \text{IO}_3^- (ac) \rightleftharpoons \text{MgIO}_3^+ (ac)$ .

**11.16** Para  $\text{CuSO}_4$ , se ha encontrado a partir de mediciones de conductividad que la constante de equilibrio para la asociación para dar pares iónicos de  $\text{CuSO}_4$  es igual a 230 kg/mol en solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$ . Con la ecuación de Davies (10.68) calcule la molalidad de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\gamma_\pm$  y  $\gamma_\pm^\pm$  [ecuación (10.77)] en una solución acuosa de 0.0500 mol/kg de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ . (Sugerencia: Primero estime  $\gamma_\pm$  ignorando la asociación iónica; después use esta  $\gamma_\pm$  estimada para calcular una molalidad aproximada de  $\text{Cu}^{2+}$ ; después calcule valores mejorados de  $I_m$  y  $\gamma_\pm$ ; y luego vuelva a calcular la molalidad de  $\text{Cu}^{2+}$ . Repita tantas veces como sea necesario para obtener convergencia.)

**11.17** Escriba un programa de computadora que calcule la molalidad de pares iónicos de  $\text{MX}^{z_+z_-} (ac)$  en una solución de electrolito fuerte  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  a una molalidad estequiométrica de electrolito dada con un valor de entrada de la constante de equilibrio de formación de pares iónicos. Con la ecuación de Davies determine  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  [véase el enunciado después de (10.68)]. Como ayuda, véase el problema 11.16. Verifique su programa contra algunos valores en la figura 10.10.

**11.18** Diseñe una hoja de cálculo y resuelva el ejemplo del HOI con Solver (ejemplo 11.3, sección 11.3). Suponga coeficientes de activi-

dad iguales a 1, pero no haga otras aproximaciones. Evite manipulaciones algebraicas. Satisfaga las expresiones algebraicas de constante de equilibrio, la condición de electroneutralidad y la conservación de la materia para el grupo IO.

**11.19** Cuando ocurren dos o más equilibrios iónicos simultáneos, se emplea el siguiente procedimiento sistemático. 1) Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción. 2) Escribir la condición de neutralidad eléctrica de la solución. 3) Escribir relaciones que expresen la conservación de la materia de sustancias agregadas a la solución. 4) Resolver el conjunto resultante de ecuaciones simultáneas, con aproximaciones razonables donde sea posible. Para la solución acuosa del ácido débil HX con molalidades estequiométricas  $m$ : a) efectúe los pasos 1 y 2, suponiendo que  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$  y  $\gamma = 1$  para cada ion (no ignore la ionización del agua); b) efectúe el paso 3 para los grupos de átomos X (los cuales ocurren en HX y en  $\text{X}^-$ ); c) manipule el conjunto resultante de cuatro ecuaciones simultáneas con cuatro incógnitas para eliminar todas las molalidades salvo  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$  para demostrar que

$$y^3 + K_a y^2 - (K_w + mK_a)y - K_a K_w = 0$$

donde  $y \equiv m(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Ésta es una ecuación cúbica que se resuelve para obtener  $m(\text{H}_3\text{O}^+)$ .

**11.20** Resuelva el ejemplo del HOI (ejemplo 11.3, sección 11.3) con el Solver en una hoja de cálculo que solucione la ecuación cúbica del problema 11.19.

**11.21** Sean  $K_{c,a}$  y  $K_{m,a}$  las constantes de equilibrio de ionización del ácido HX en la escala de concentración y en la escala de molalidades para la ionización del ácido HX. a) Con la relación  $\gamma_{c,i} c_i = \rho_A \gamma_{m,i} m_i$  (comprobada en el problema 10.23) demuestre que  $K_{c,a}/K_{m,a} = \rho_A$ . Como  $\rho_A = 0.997$  kg/dm<sup>3</sup> para agua a  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_{c,a}$  y  $K_{m,a}^\circ$  tienen en esencia los mismos valores numéricos para soluciones acuosas. b) Demuestre que, en una solución diluida,  $c_i/m_i \approx \rho_A$ . Por tanto, la molalidad en mol/kg y la concentración en mol/dm<sup>3</sup> son casi numéricamente iguales para cada soluto en soluciones acuosas diluidas. c) Demuestre que  $\gamma_{c,i} \approx \gamma_{m,i}$  en soluciones acuosas diluidas.

**11.22** La teoría de Fuoss de la formación de par iónico da la siguiente expresión (en unidades del SI) para la constante de equilibrio en la escala de concentración para la reacción de asociación de iones  $\text{M}^{z_+} + \text{X}^{z_-} \rightleftharpoons \text{MX}^{z_+z_-}$  en solución:

$$K_c = \frac{4}{3} \pi a^3 N_A \exp b \quad (11.39)$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro,  $a$  es el diámetro iónico medio (como en la teoría Debye-Hückler) y

$$b \equiv z_+ |z_-| e^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r a k T \quad (11.40)$$

donde los símbolos en (11.40) se definen igual que en (10.59). [Para la deducción de (11.39), véase R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).] Para el valor  $a = 4.5$  Å, calcule con la ecuación de Fuoss la constante de equilibrio de asociación iónica  $K_c$  en solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  para a) electrolitos 1:1; b) electrolitos 2:1; c) electrolitos 2:2; y d) electrolitos 3:2. (Sugerencia: Tenga cuidado con las unidades de  $a$ . Observe que las unidades tradicionales de  $K_c$  son dm<sup>3</sup>/mol.) Las mediciones de conductividad muestran que, en soluciones acuosas de  $25^\circ\text{C}$ , la constante de equilibrio de asociación iónica es por lo común del orden de magnitud 0.3 dm<sup>3</sup>/mol para electrolitos 1:1, 5 dm<sup>3</sup>/mol para electrolitos 2:1, 200 dm<sup>3</sup>/mol para electrolitos 2:2 y 4 000 dm<sup>3</sup>/mol para electrolitos 3:2. ¿Concuerda bien la ecuación de Fuoss con estos valores experimentales?

## Sección 11.4

**11.23** Calcule la actividad a 25°C de NaCl(s) a 1, 10, 100 y 1 000 bar. La densidad de NaCl a 25°C y 1 bar es 2.16 g/cm<sup>3</sup>.

**11.24** Para AgBrO<sub>3</sub> en agua a 25°C y 1 bar,  $K_{ps} = 5.38 \times 10^{-5}$  mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>. Calcule la solubilidad de AgBrO<sub>3</sub> en agua a 25°C. Ignore el apareamiento iónico.

**11.25** Para CaF<sub>2</sub> en agua a 25°C y 1 bar,  $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-11}$ . Calcule la solubilidad de CaF<sub>2</sub> en agua a 25°C y 1 bar. En esta solución diluida, el par iónico puede ignorarse.

**11.26** Encuentre  $K_{ps}$  para BaF<sub>2</sub> en agua a 25°C y 1 bar con estos valores de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  (kJ/mol): -560.77 para Ba<sup>2+</sup>(ac), -278.79 para F<sup>-</sup>(ac), -1 156.8 para BaF<sub>2</sub>(s).

**11.27** a) Con los datos de  $\Delta_f G^\circ$  en el apéndice calcule  $K_{ps}$  para KCl en agua a 25°C. b) Una solución saturada de KCl en agua a 25°C tiene una molalidad de 4.82 mol/kg. Calcule  $\gamma_{\pm}$  de KCl en una solución acuosa saturada a 25°C.

**11.28** En CaSO<sub>4</sub> en agua a 25°C, la constante de equilibrio para la formación de pares iónicos es 190 kg/mol. La solubilidad de CaSO<sub>4</sub> en agua a 25°C es 2.08 g por kilogramo de agua. Calcule  $K_{ps}$  para CaSO<sub>4</sub> en agua a 25°C. (Sugerencia: Obtenga una estimación inicial de la molalidad de par iónico y de las molalidades de iones ignorando los coeficientes de actividad. Obtenga una estimación inicial de  $I_m$  para obtener una estimación inicial de  $\gamma_{\pm}$ . Después vuelva a calcular las molalidades iónicas. Luego calcule un valor mejorado de  $\gamma_{\pm}$  y recalculé las molalidades iónicas. Repita los cálculos hasta obtener la convergencia. Luego calcule  $K_{ps}$ .)

**11.29** Con los datos del apéndice calcule la presión de equilibrio de CO<sub>2</sub> sobre CaCO<sub>3</sub>(calcita) a 25°C.

**11.30** La constante de equilibrio para la reacción Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s) + CO(g)  $\rightleftharpoons$  3FeO(s) + CO<sub>2</sub>(g) es 1.15 a 600°C. Si una mezcla de 2.00 moles de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3.00 moles de CO, 4.00 moles de FeO y 5.00 moles de CO<sub>2</sub> se llevan a equilibrio a 600°C, encuentre la composición de equilibrio. Suponga que la presión es lo bastante baja para que los gases se comporten idealmente.

**11.31** a) Si 5.0 g de CaCO<sub>3</sub>(s) se ponen en un recipiente de 4 000 cm<sup>3</sup> a 1 073 K, indique las cantidades finales presentes de CaCO<sub>3</sub>(s), CaO(s) y CO<sub>2</sub>(g). Consulte el problema 11.37 para  $K^\circ$ . b) Lo mismo que en a), salvo que se ponen 0.50 g de CaCO<sub>3</sub> en el recipiente.

**11.32** La reacción CaCO<sub>3</sub>(s)  $\rightleftharpoons$  CaO(s) + CO<sub>2</sub>(g) tiene  $K^\circ = 0.244$  a 800°C. Un recipiente de 4.00 L a 800°C contiene al principio sólo CO<sub>2</sub>(g) a presión  $P$ . Si se agregan 0.500 g de CaO(s) al recipiente, encuentre las cantidades de equilibrio de CaCO<sub>3</sub>(s), CaO(s) y CO<sub>2</sub>(g) si la presión  $P$  inicial de CO<sub>2</sub> es a) 125 torr; b) 235 torr, y c) 825 torr.

## Sección 11.5

**11.33** Con los datos del apéndice encuentre  $K_{298}^\circ$  para la reacción de gases no ideales 2HCl(g)  $\rightleftharpoons$  H<sub>2</sub>(g) + Cl<sub>2</sub>(g).

**11.34** A 450°C y 300 bar, los coeficientes de fugacidad estimados a partir de las gráficas de la ley de estados correspondientes son  $\phi_{N_2} = 1.14$ ,  $\phi_{H_2} = 1.09$ , y  $\phi_{NH_3} = 0.91$ . La constante de equilibrio para N<sub>2</sub>(g) + 3H<sub>2</sub>(g)  $\rightleftharpoons$  2NH<sub>3</sub>(g) a 450°C es  $K^\circ = 4.6 \times 10^{-5}$ . Con la regla de Lewis-Randall estime los coeficientes de fugacidad de mezcla, calcule la composición de equilibrio de un sistema que consiste al principio en 1.00 mol de N<sub>2</sub> y 3.00 moles de H<sub>2</sub>, y que se mantiene a 450°C y 300 bar. (Sugerencia: La ecuación de cuarto grado que resulta se reduce a una ecuación cuadrática al tomar la raíz cuadrada de ambos lados.)

**11.35** Para NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, las temperaturas críticas son, respectivamente, 405.6, 126.2 y 33.3 K, y las presiones críticas son 111.3, 33.5 y 12.8 atm.  $\Delta_f G_{700}^\circ$  para NH<sub>3</sub> es 6.49 kcal/mol. Con la regla de Lewis-Randall y las gráficas de coeficientes de fugacidad de la ley de estados correspondientes (sección 10.10) calcule la composición de equilibrio a 700 K de un sistema que inicialmente consiste en 1.00 mol de NH<sub>3</sub> si  $P$  se mantiene fija a 500 atm. Nota: Para H<sub>2</sub>, con el fin de mejorar el ajuste de los coeficientes de fugacidad a las gráficas de ley de estados correspondientes, se usa  $T/(T_c + 8 \text{ K})$  y  $P/(P_c + 8 \text{ atm})$  en el lugar de las expresiones usuales para la temperatura y presión reducidas. (Sugerencia: La ecuación de cuarto grado resultante de este problema se reduce a una ecuación cuadrática al tomar la raíz cuadrada de ambos lados.)

## Sección 11.6

**11.36** Con la aproximación  $\log_{10} \gamma_i = 0.1 I_m / m^\circ$  para solutos sin carga en soluciones acuosas a 25°C, repita los ejemplos 11.1 y 11.2, sección 11.3, a partir de las soluciones ya encontradas.

## Sección 11.7

**11.37** Las siguientes son presiones de equilibrio medidas de CO<sub>2</sub> arriba de mezclas de CaCO<sub>3</sub>(s) y CaO(s) a diversas temperaturas:

$P/\text{torr}$	23.0	70	183	381	716
$T/\text{K}$	974	1021	1073	1125	1167

a) A 800°C (1 073 K), determine  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para CaCO<sub>3</sub>(s)  $\rightleftharpoons$  CaO(s) + CO<sub>2</sub>(g). No use datos del apéndice. b) Estime la presión de CO<sub>2</sub> arriba de una mezcla de CaCO<sub>3</sub>-CaO a 1 000°C.

**11.38** La constante de ionización de agua en la escala de molalidades se representa como la siguiente función de temperatura:

$$\log K_a^\circ = 948.8760 - 24746.26(K/T) - 405.8639 \log(T/K) + 0.48796(T/K) - 0.0002371(T/K)^2$$

[Véase en H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968) una revisión de trabajo experimental sobre  $K_a$ .] Calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  para la ionización de agua a 25°C. No use datos del apéndice.

**11.39** Con los valores de  $\bar{v}_i^\infty$  estimados a 25°C de -5.4 y 1.4 cm<sup>3</sup>/mol para H<sup>+</sup>(ac) y OH<sup>-</sup>(ac), respectivamente, y la densidad de H<sub>2</sub>O de 0.997 g/cm<sup>3</sup> estime  $K_a^\circ$  para H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup>(ac) + OH<sup>-</sup>(ac) a 25°C y 200 bar. Tome H<sub>2</sub>O como una especie en solución, de manera que H<sub>2</sub>O contribuya a  $\Delta V_{\text{soln}}^\circ$ . Indique cualquier aproximación que realice. Compare con el valor experimental de  $1.18 \times 10^{-14}$ .

**11.40** Para ácido acético en agua a 25°C, el cociente de constantes de ionización  $K_a^\circ(400 \text{ bar})/K_a^\circ(1 \text{ bar})$  es 1.191 [D. A. Lown *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968)]. a) Determine  $\Delta V^\circ$  para la ionización de CH<sub>3</sub>COOH. Indique cualquier aproximación que realice. b) Estime la presión necesaria para duplicar  $K_a^\circ$ .

**11.41** a) Con (11.32) demuestre que

$$\left(\frac{\partial \ln K_m^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu_A H_{m,A}^* + \sum_{i \neq A} \nu_i \bar{H}_i^\infty}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

donde A es el solvente. b) Muestre que  $K_c/K_m = \rho_A^b$ , donde  $b \equiv \sum_{i \neq A} \nu_i$ . (Emplee un resultado del problema 10.23.) c) Con los resultados de a) y b) demuestre que

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} - \alpha_A \sum_{i \neq A} \nu_i$$

d) Con (11.32) y el resultado de c) demuestre que  $\bar{H}_{c,i}^\circ = \bar{H}_i^\circ - RT^2\alpha_A$  para  $i \neq A$ .

**11.42** ¿Para cuál de las siguientes reacciones la constante de equilibrio es una función de la presión? a)  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ; b)  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ ; c)  $NH_3(ac) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$ .

### Sección 11.9

**11.43** Demuestre que  $\Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ - 16.118\nu(H^+)RT$ , donde  $\Delta G^{\circ'}$  se define mediante (11.37).

**11.44** Para  $NH_3$ ,  $\Delta_f G_{500}^\circ$  es 4.83 kJ/mol. Para una mezcla de 4.00 moles de  $H_2$ , 2.00 moles de  $N_2$  y 1.00 mol de  $NH_3$  mantenidos a 500 K y 3.00 bar, encuentre  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  para la reacción  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ . Suponga gases ideales. Para esta mezcla, ¿la reacción procederá de manera espontánea hacia la derecha o hacia la izquierda?

### General

**11.45** Se vio en la sección 6.6 que la adición de un reactivo a un equilibrio en fase gaseosa con  $T$  y  $P$  constantes puede desplazar el equilibrio de manera que se produjera más de la especie añadida. Para una reacción en una solución líquida *diluida*, ¿puede la adición de un *soluta* desplazar el equilibrio para producir más de ese soluto? (Suponga que los coeficientes de actividad se aproximan como 1 y use el resultado del problema 6.50.)

**11.46** a) Verifique que  $\Delta G^\circ$  para el proceso  $i(sln) \rightarrow i(g)$  satisface  $\Delta G^\circ = -RT \ln (K_i/P^\circ)$ , donde  $K_i$  es la constante de la ley de Henry para la sustancia  $i$  en el solvente. Así,  $K_i/P^\circ$ , que es igual a  $(P_i/P^\circ)/x_i^l$  para una solución diluida ideal [ecuación (9.63)], se ve como la constante de equilibrio para  $i(sln) \rightarrow i(g)$ . b) Con los siguientes datos de  $\Delta_f G_{298}^\circ$  (kJ/mol) de las tablas NBS, calcule  $K_{i,m}$  para  $O_2$  en agua y para  $CH_4$  en agua a 25°C y 1 bar: 16.4 para  $O_2(ac)$ , -50.72 para  $CH_4(g)$  y -34.33 para  $CH_4(ac)$ . Debido a que se usa para solutos en estado estándar en la escala de molalidades en solución acuosa, la constante de la ley de Henry calculada es  $K_{i,m}$ , donde  $P_i = K_{i,m}m_i$  (sección 9.8).

**11.47** ¿Verdadero o falso? a) La adición con  $T$  y  $V$  constantes de un gas químicamente inerte (por ejemplo, He) a una mezcla en fase gaseosa en equilibrio químico nunca desplazará el equilibrio. b) Para una mezcla de reacción en sistema cerrado mantenida a  $T$  y  $P$  constantes, el signo de  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  determina en qué dirección procede la reacción; si  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} < 0$ , la reacción procede en la dirección directa, en tanto que si  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} > 0$ , la reacción procede en dirección inversa. c) Un ácido débil está completamente desasociado en el límite de una dilución infinita en solución acuosa. d) Si  $\Delta G^\circ$  para una reacción es positiva, no ocurre ninguna reacción sin importar cuáles reactivos se mezclen y se mantengan a  $T$  y  $P$  constantes. e) El estado estándar de una especie siempre se elige como una sustancia pura. f)  $\Delta G^\circ$  siempre se refiere a una transición de reactivos de estado estándar *puros* a productos de estado estándar *puros*. g)  $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$ .

# Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

En el capítulo 7 se vio el equilibrio de fases de un componente. Ahora se considerará el equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, el cual tiene importantes aplicaciones en química, ingeniería química, ciencia de materiales y geología.

## 12.1 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Se empieza con un grupo de propiedades interrelacionadas de soluciones que se denominan **propiedades coligativas** (del latín *colligatus*, que significa “unidos”). Cuando se añade un soluto a un solvente puro A, la fracción molar de A disminuye. La relación  $(\partial\mu_A/\partial x_A)_{T,P,n_{i\neq A}} > 0$  [ecuación (4.90)] muestra que una disminución en  $x_A$  ( $dx_A < 0$ ) debe reducir el potencial químico de A ( $d\mu_A < 0$ ). Por tanto, la adición de un soluto con  $T$  y  $P$  constantes disminuye el potencial químico del solvente  $\mu_A$  por debajo de  $\mu_A^*$ . Este cambio en el potencial químico del solvente cambia la presión de vapor, el punto de ebullición estándar y el punto de congelación estándar, y provoca el fenómeno de presión osmótica. Estas cuatro propiedades son las propiedades coligativas. Cada una implica un equilibrio entre fases.

El potencial químico  $\mu_A$  es una medida de la tendencia de escape de A de la solución, por lo que la disminución en  $\mu_A$  significa que la presión parcial de vapor  $P_A$  de la solución es menor que la presión de vapor  $P_A^*$  de A puro. La siguiente sección analiza esta reducción de presión de vapor.

## 12.2 DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Considere una solución de un soluto no volátil en un solvente. Un soluto **no volátil** es aquel cuya contribución a la presión de vapor de la solución es insignificante. Esta condición se cumple en la mayor parte de los solutos sólidos, pero no los líquidos o gaseosos. La presión de vapor  $P$  de la solución se debe entonces sólo al solvente A. Por sencillez, se supondrá que las presiones son lo bastante bajas para tratar a todos los gases como ideales. De no ser así, las presiones tienen que sustituirse por fugacidades.

De acuerdo con la ecuación (10.16) para soluciones no electrolíticas y la ecuación (10.56) para soluciones electrolíticas, la presión de vapor de la solución es

$$P = P_A = \gamma_A x_A P_A^* \quad \text{soluto no volátil} \quad (12.1)$$

donde se usó la escala de fracciones molares para el coeficiente de actividad del solvente  $\gamma_A$ . El cambio en la presión de vapor  $\Delta P$  comparada con A puro es  $\Delta P = P - P_A^*$ . El uso de (12.1) da

$$\Delta P = (\gamma_A x_A - 1) P_A^* \quad \text{soluto no volátil} \quad (12.2)$$

Como se observó en la sección 10.3, la medición de las presiones de vapor de la solución permite determinar  $\gamma_A$ . El uso de la ecuación de Gibbs-Duhem da entonces  $\gamma$  del soluto.

Si la solución es muy diluida, entonces  $\gamma_A \approx 1$  y

## SUMARIO

- 12.1 Propiedades coligativas
- 12.2 Disminución de la presión de vapor
- 12.3 Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición
- 12.4 Presión osmótica
- 12.5 Diagramas de fase de sistemas de dos componentes
- 12.6 Equilibrio líquido-vapor en sistemas de dos componentes
- 12.7 Equilibrio líquido-líquido en sistemas de dos componentes
- 12.8 Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes
- 12.9 Estructura de los diagramas de fases
- 12.10 Solubilidad
- 12.11 Cálculo de diagramas de fases con computadora
- 12.12 Sistemas de tres componentes
- 12.13 Resumen

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

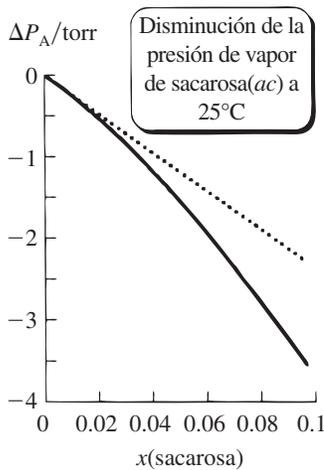


Figura 12.1

Disminución de presión de vapor  $\Delta P$  contra fracción molar de sacarosa en soluciones de sacarosa acuosa a 25°C (línea continua). La línea discontinua corresponde a una solución diluida ideal.

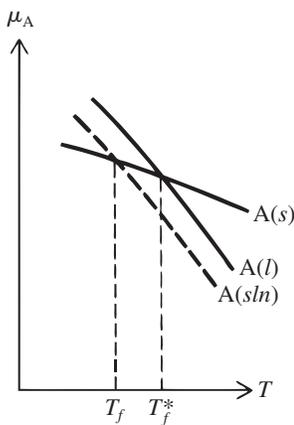


Figura 12.2

Potencial químico de A como función de  $T$  (con  $P$  fija) para el sólido puro A, el líquido puro A y A en solución (línea discontinua). La reducción de  $\mu_A$  mediante la adición de soluto a A(l) disminuye el punto de congelación de  $T_f^*$  a  $T_f$ .

$$\Delta P = (x_A - 1)P_A^* \quad \text{soln. dil. ideal, soluto no volátil} \quad (12.3)$$

Para un soluto único que no se disocia,  $1 - x_A$  es igual a la fracción molar del soluto  $x_B$  y  $\Delta P = -x_B P_A^*$ . En estas condiciones,  $\Delta P$  es independiente de la naturaleza de B y depende sólo de su fracción molar en solución. La figura 12.1 grafica  $\Delta P$  contra  $x_B$  para sacarosa(ac) a 25°C. La línea punteada corresponde a una solución diluida ideal.

### 12.3 DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN Y AUMENTO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

El punto de ebullición estándar (capítulo 7) de un líquido o solución puras es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 1 atm. Un soluto no volátil disminuye la presión de vapor (sección 12.2). En consecuencia, se requiere una temperatura más alta para que la presión de vapor de la solución llegue a 1 atm, y el punto de ebullición estándar de la solución se eleva arriba del punto de ebullición del solvente puro.

La adición de un soluto a A suele disminuir el punto de congelación. En la figura 12.2 se grafica  $\mu_A$  para un sólido puro A, líquido puro A y A en solución (sln) contra la temperatura con una presión fija de 1 atm. En el punto de congelación estándar  $T_f^*$  de A puro, las fases A(s) y A(l) están en equilibrio y sus potenciales químicos son iguales:  $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^*$ . Por debajo de  $T_f^*$ , A sólido puro es más estable que A líquido puro, y  $\mu_{A(s)}^* < \mu_{A(l)}^*$ , pues la fase pura más estable es aquella con el  $\mu$  más bajo (sección 7.2). Arriba de  $T_f^*$ , A(l) es más estable que A(s), y  $\mu_{A(l)}^* < \mu_{A(s)}^*$ . La adición de soluto a A(l) con  $T$  y  $P$  constantes siempre disminuye  $\mu_A$  (sección 12.1), por lo que  $\mu_{A(sln)} < \mu_{A(l)}^*$  en cualquier  $T$  dada, como se muestra en la figura. Esto hace que la intersección de las curvas A(sln) y A(s) ocurra en una  $T$  menor que la intersección de las curvas A(l) y A(s). El punto de congelación de la solución  $T_f$  (el cual ocurre cuando  $\mu_{A(sln)} = \mu_{A(s)}^*$ , pues sólo se congela A puro) es entonces menor que el punto de congelación  $T_f^*$  de A(l) puro. La reducción de  $\mu_A$  estabiliza la solución y disminuye la tendencia de A a escapar de la solución mediante el congelamiento.

A continuación se va a calcular el descenso del punto de congelación debido al soluto B en el solvente A. Se supondrá que sólo el sólido A puro se congela fuera de la solución cuando se enfría hasta su punto de congelación (figura 12.3). Ésta es la situación más común. Para otros casos, véase la sección 12.8. La condición de equilibrio en el punto de congelación estándar (es decir, 1 atm) es que los potenciales químicos de A sólido puro y de A en la solución deben ser iguales.  $\mu_A$  en la solución es  $\mu_{A(sln)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A$  [ecuaciones (10.4) y (10.9)], donde  $\mu_{A(l)}^*$  es el potencial químico de A líquido puro y  $a_A$  es la actividad de A en la solución. Al igualar  $\mu_{A(s)}^*$  y  $\mu_{A(sln)}$  en el punto de congelación estándar de la solución  $T_f$  se tiene

$$\mu_{A(s)}^*(T_f, P) = \mu_{A(sln)}(T_f, P)$$

$$\mu_{A(s)}^*(T_f, P) = \mu_{A(l)}^*(T_f, P) + RT_f \ln a_A$$

donde  $P$  es 1 atm. El potencial químico  $\mu^*$  de una sustancia pura es igual a su energía de Gibbs molar  $G_m^*$  [ecuación (4.86)], por lo que

$$\ln a_A = \frac{G_{m,A(s)}^*(T_f) - G_{m,A(l)}^*(T_f)}{RT_f} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}(T_f)}{RT_f} \quad (12.4)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}} G_{m,A} \equiv G_{m,A(l)}^* - G_{m,A(s)}^*$  es  $\Delta G_m$  para la fusión de A. Como  $P$  está fija a 1 atm, se omite la dependencia de  $G_m^*$  a la presión.

El punto de congelación de la solución  $T_f$  es una función de la actividad  $a_A$  de A en la solución. Otra manera es considerar  $T_f$  la variable independiente y ver  $a_A$  como función de  $T_f$ . Se diferencia (12.4) respecto de  $T_f$  con  $P$  constante. En el capítulo 6 se diferenciaba  $\ln K_p^* = -\Delta G^\circ/RT$  [ecuación (6.14)] respecto de  $T$  y se obtuvo  $(d/dT)(\ln K_p^*) = (d/dT)(-\Delta G^\circ/RT) = \Delta H^\circ/RT^2$  [ecuación (6.36)] para una reacción química. Se considera el proceso de fusión  $A(s) \rightarrow A(l)$  con presión  $P^\circ$  y temperatura  $T_f$  como una reacción con A(s) como reactivo y A(l) como producto. Por tanto, la misma deducción que dio  $d(-\Delta G^\circ/RT)/dT = \Delta H^\circ/RT^2$  se aplica al proceso de fusión y se obtiene

$$\frac{d}{dT_f} \left( \frac{-\Delta_{\text{fus}}G_{m,A}(T_f)}{RT_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2}$$

Al tomar  $(\partial/\partial T_f)$  de (12.4), se obtiene entonces

$$\left( \frac{\partial \ln a_A}{\partial T_f} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2} \quad (12.5)$$

$$d \ln a_A = (\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}/RT_f^2) dT_f \quad P \text{ const.} \quad (12.6)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T_f)$  es la entalpía molar de fusión de A puro a  $T_f$  y 1 atm. [Como la actividad de A sólido puro a 1 atm es 1 (sección 11.4),  $a_A$  se considera la constante de equilibrio  $K^\circ$  de la ecuación (11.6) para  $A(s) \rightleftharpoons A(\text{sln})$  y (12.5) es la ecuación de van't Hoff (11.32) para  $A(s) \rightleftharpoons A(\text{sln})$ ; el estado estándar de  $A(\text{sln})$  es líquido puro A, por lo que  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$  es  $\Delta H^\circ$  para  $A(s) \rightleftharpoons A(\text{sln})$ .]

La integración de (12.6) del estado 1 al estado 2 produce

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T_f)}{RT_f^2} dT_f$$

Sea el estado 1 la sustancia pura A. Entonces  $T_{f,1} = T_f^*$ , el punto de congelación de A puro, y  $a_{A,1} = 1$ , pues  $\mu_A$  (que es igual a  $\mu_A^* + RT \ln a_A$ ) se vuelve igual a  $\mu_A^*$  cuando  $a_A = 1$ . Sea el estado 2 uno general con actividad  $a_{A,2} = a_A$  y  $T_{f,2} = T_f$ . Se emplea  $a_A = \gamma_A x_A$  [ecuación (10.5)], donde  $x_A$  y  $\gamma_A$  son la fracción molar del solvente y el coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares en una solución cuyo punto de congelación es  $T_f$  y se tiene

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T)}{RT^2} dT \quad P \text{ const.} \quad (12.7)$$

donde la variable de integración de referencia (sección 1.8) se cambió de  $T_f$  a  $T$ .

Si sólo hay un soluto B en la solución, y B no está asociado ni disociado, entonces  $x_A = 1 - x_B$  y

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln (1 - x_B) \quad (12.8)$$

La serie de Taylor para  $\ln x$  es [ecuación (8.36)]:  $\ln x = (x - 1) - (x - 1)^2/2 + \dots$ . Con  $x = 1 - x_B$ , esta serie se convierte en

$$\ln (1 - x_B) = -x_B - x_B^2/2 - \dots$$

Las teorías mecánico-estadísticas de soluciones y los datos experimentales muestran que  $\ln \gamma_A$  se desarrolla como (Kirkwood y Oppenheim, pp. 176-177):

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \dots \quad \text{solución no electrolítica} \quad (12.9)$$

donde  $B_2, B_3, \dots$  son funciones de  $T$  y  $P$ . La sustitución de estas dos series en (12.8) resulta en

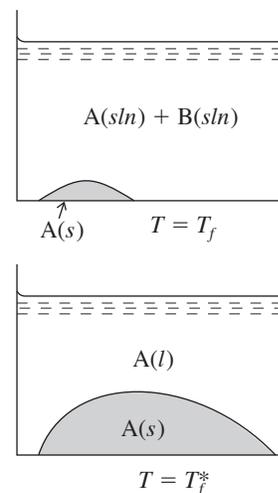
$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + (B_2 - \frac{1}{2})x_B^2 + \dots \quad (12.10)$$

Ahora se considerarán soluciones diluidas ideales. Aquí  $x_B$  es muy pequeña, y los términos en  $x_B^2$  y potencias mayores en (12.10) son insignificantes en comparación con el término  $-x_B$ . (Si  $x_B = 10^{-2}$ , entonces  $x_B^2 = 10^{-4}$ .) Así,

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \quad \text{soln. dil. ideal} \quad (12.11)$$

En una solución muy diluida, el cambio del punto de congelación  $T_f - T_f^*$  será muy pequeño y  $T$  sólo variará un poco en la integral en (12.7). La cantidad  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T)$  variará entonces de manera muy ligera, y puede aproximarse como una constante igual a  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$  a  $T_f^*$ . Al sustituir (12.11) en (12.7), tomar  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}/R$  fuera de la integral y utilizar  $\int (1/T^2) dT = -1/T$ , se obtiene para (12.7)

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}(T_f^*)}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R} \left( \frac{T_f - T_f^*}{T_f^* T_f} \right) \quad (12.12)$$



**Figura 12.3**

La figura superior muestra el sólido A en equilibrio con una solución de A + B a la temperatura de congelación de la solución  $T_f$ . La figura inferior muestra al sólido A en equilibrio con el líquido puro A en el punto de congelación  $T_f^*$  de A puro.

La cantidad  $T_f - T_f^*$  es el **descenso del punto de congelación**  $\Delta T_f$ :

$$\Delta T_f \equiv T_f - T_f^* \quad (12.13)$$

Como  $T_f$  es cercana a  $T_f^*$ , la cantidad  $T_f^* T_f$  en (12.12) se sustituye por  $(T_f^*)^2$  con un error insignificante para soluciones diluidas ideales (problema 12.10); la ecuación (12.12) se vuelve

$$\Delta T_f = -x_B R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_{m,A} \quad (12.14)$$

Se tiene  $x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$ , pues  $n_B \ll n_A$ . La molalidad del soluto es  $m_B = n_B / n_A M_A$ , donde  $M_A$  es la masa molar del solvente. En consecuencia, para esta solución muy diluida, se tiene  $x_B = M_A m_B$ , y (12.14) se vuelve

$$\Delta T_f = -\frac{M_A R (T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} m_B$$

$$\Delta T_f = -k_f m_B \quad \text{soln. dil. ideal, A puro se congela} \quad (12.15)^*$$

donde el **constante del descenso del punto de congelación molal**  $k_f$  del solvente se define mediante

$$k_f \equiv M_A R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_{m,A} \quad (12.16)$$

Advierta a partir de la deducción de (12.15) que su validez no requiere que el soluto sea no volátil.

Para agua,  $\Delta_{\text{fus}} H_m$  a  $0^\circ\text{C}$  es  $6\,007\text{ J/mol}$  y

$$k_f = \frac{(18.015 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})(8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})^2}{6\,007 \text{ J mol}^{-1}} = 1.860 \text{ K kg/mol}$$

Otros valores de  $k_f$  en  $\text{K kg/mol}$  son benceno, 5.1; ácido acético, 3.8; y alcanfor, 40.

Una aplicación de los datos de descenso de punto de congelación es encontrar pesos moleculares de no electrolitos. Para encontrar el peso molecular de B, se mide  $\Delta T_f$  para una solución diluida de B en solvente A y se calcula la molalidad de B  $m_B$  a partir de (12.15). El uso de  $m_B = n_B / w_A$  [ecuación (9.3)], donde  $w_A$  es la masa del solvente, da entonces  $n_B$ , de las moles de B en solución. La masa molar  $M_B$  se encuentra entonces de  $M_B = w_B / n_B$  [ecuación (1.4)], donde  $w_B$  es la masa conocida de B en solución. Como (12.15) se aplica sólo en una solución diluida ideal, una determinación exacta del peso molecular requiere encontrar  $\Delta T_f$  para unas cuantas molalidades. Después se grafican los valores de  $M_B$  calculados contra  $m_B$  y se extrapola a  $m_B = 0$ . Algunas aplicaciones prácticas del descenso del punto de congelación son la sal para fundir hielo y nieve, y la adición de anticongelante (etilenglicol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) al agua en radiadores de automóvil.

Con el descenso del punto de congelación, algunos organismos que viven en ambientes por debajo de  $0^\circ\text{C}$  evitan que se congelen sus fluidos corporales. Algunos solutos que descenden el punto de congelación y que los organismos sintetizan en respuesta al frío son glicerol [ $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ], etilenglicol y varios azúcares. Por ejemplo, la concentración de glicerol en las larvas de polillas es casi cero en los meses de verano, pero se incrementa hasta 19% de su peso en invierno. Otra estrategia de muchos peces, insectos y plantas es que las proteínas anticongelantes mantengan sus fluidos en estado metaestable de líquido superenfriado (sección 7.4) de 1 a 10 K por debajo del punto de congelación. Las proteínas anticongelantes se ligan a la superficie de pequeños cristales de hielo, lo que evita su crecimiento.

### EJEMPLO 12.1 Peso molecular a partir del descenso del punto de congelación

La constante de descenso del punto de congelación molal del benceno es  $5.07\text{ K kg/mol}$ . Una solución a 0.450% de azufre monoclinico en benceno congela a  $0.088\text{ K}$  por debajo del punto de congelación de benceno puro. Determine la fórmula molecular del azufre en el benceno.

La solución está muy diluida, y debe suponerse que está diluida idealmente. 100.000 g de solución contienen 0.450 g de azufre y 99.550 g de benceno. De acuerdo con  $\Delta T_f = -k_f m_B$ , la molalidad del azufre es

$$m_B = -\frac{\Delta T_f}{k_f} = -\frac{-0.088 \text{ K}}{5.07 \text{ K kg/mol}} = 0.0174 \text{ mol/kg}$$

Pero  $m_B = n_B/w_A$  [ecuación (9.3)], por lo que el número de moles de azufre es

$$n_B = m_B w_A = (0.0174 \text{ mol/kg})(0.09955 \text{ kg}) = 0.00173 \text{ mol}$$

La masa molar del azufre es

$$M_B = w_B/n_B = (0.450 \text{ g})/(0.00173 \text{ mol}) = 260 \text{ g/mol}$$

El peso atómico de S es 32.06. Como  $260/32.06 = 8.1 \approx 8$ , la fórmula molecular es  $S_8$ .

### Ejercicio

El punto estándar de congelación de  $D_2O$  (donde  $D \equiv {}^2H$ ) es  $3.82^\circ C$  y  $\Delta_{\text{fus}}H_m(T_f^*) = 6305 \text{ J/mol}$ . a) Determine  $k_f$  para  $D_2O$ . b) Encuentre el punto de congelación de una solución de 0.954 g de  $CH_3COCH_3$  en 68.40 g de  $D_2O$ . Explique por qué su respuesta es aproximada. [Respuestas: a)  $2.02_6 \text{ K kg/mol}$ ; b)  $3.33^\circ C$ .]

Cuando una sustancia pura se congela a una presión fija, la temperatura del sistema permanece constante hasta que todo el líquido se congela. Cuando una solución diluida de B en el solvente A se congela a presión fija, el punto de congelación se mantiene en descenso, pues mientras la sustancia A pura se congela, la molalidad de B en la solución se mantiene en aumento. Para determinar el punto de congelación de una solución, se puede usar el método de las curvas de enfriamiento (sección 12.8).

Los puntos de congelación se suelen medir con el sistema abierto al aire. El aire disuelto disminuye un poco los puntos de congelación de A pura y de la solución, pero el descenso debido al aire disuelto será virtualmente el mismo para A pura y para la solución, y se cancelará en el cálculo de  $\Delta T_f$ .

Si hay varias especies en solución, entonces  $x_A$  en (12.8) es igual a  $1 - \sum_{i \neq A} x_i$ , donde la suma es de todas las especies de soluto. La ecuación (12.11) se vuelve  $\ln \gamma_A x_A \approx -\sum_{i \neq A} x_i$ . Para una solución diluida, se tiene  $x_i \approx M_A m_i$ , y la ecuación (12.15) se vuelve para varias especies de soluto

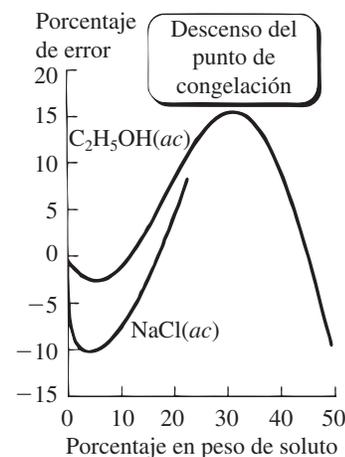
$$\Delta T_f = -k_f m_{\text{tot}} \quad \text{soln. dil. ideal, A puro se congela} \quad (12.17)$$

donde la molalidad del soluto total es  $m_{\text{tot}} \equiv \sum_{i \neq A} m_i$ . Advierta que  $\Delta T_f$  es independiente de la naturaleza de las especies en solución y depende sólo de la molalidad total, en tanto la solución esté lo bastante diluida para considerarse diluida ideal.

Para soluciones de electrolito no se puede usar (12.17), pues una solución de electrolito sólo se vuelve diluida ideal en molalidades demasiado bajas para producir una  $\Delta T_f$  medible. Debe retenerse  $\gamma_A$  en (12.7) para soluciones de electrolito. (Véase el problema 12.13.) En la aproximación más cruda con  $\gamma_A = 1$ , se esperaría de (12.17) que un electrolito como NaCl que produce dos iones en solución diese más o menos el doble de descenso de punto de congelación que un no electrolito con la misma molalidad.

En la figura 12.4 se grafican las desviaciones porcentuales  $100(\Delta T_f^{\text{id-dil}} - \Delta T_f)/\Delta T_f$  de descensos de punto de congelación de solución diluida ideal  $\Delta T_f^{\text{id-dil}} (= -k_f m_{\text{tot}})$  a partir de valores observados  $\Delta T_f$  para soluciones acuosas de  $C_2H_5OH$  y NaCl. Las desviaciones resultan de la aproximación  $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B \approx n_B/n_A$  [ecuación (12.11)], a partir de ignorar la dependencia de la temperatura de  $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$  y de la sustitución de  $T_f T_f^*$  por  $(T_f^*)^2$ .

La fórmula de aumento del punto de ebullición se encuentra del mismo modo que para el descenso del punto de congelación. Se empieza con una ecuación como la precedente (12.4) salvo que  $\mu_{A(s)}^*$  se sustituye por  $\mu_{A(v)}^*$  (donde  $v$  es para vapor) y  $T_f$  se sustituye por  $T_b$ , el punto



**Figura 12.4**

Errores porcentuales de los puntos de congelación calculados a partir de la ecuación (12.17) de solución diluida ideal para soluciones de NaCl(ac) y  $C_2H_5OH(ac)$  a 1 atm.

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

de ebullición de la solución. La ecuación (12.4) para el descenso del punto de congelación es  $RT_f \ln a_A = -\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}(T_f)$ , mientras que la análoga de (12.4) para el aumento del punto de ebullición es  $RT_b \ln a_A = \Delta_{\text{vap}} G_{m,A}(T_b)$  sin signo menos. Se efectúan los mismos pasos que en el descenso del punto de congelación y se obtienen ecuaciones que corresponden a (12.15) y (12.16):

$$\Delta T_b = k_b m_B \quad \text{soln. dil. ideal, soluto no volátil} \quad (12.18)^*$$

$$k_b \equiv M_A R (T_b^*)^2 / \Delta_{\text{vap}} H_{m,A} \quad (12.19)$$

donde  $\Delta T_b \equiv T_b - T_b^*$  es el aumento del punto de ebullición para la solución diluida ideal y  $T_b^*$  es el punto de ebullición del solvente puro A. La suposición en (12.15) de que sólo la sustancia pura A se congela fuera de la solución corresponde a la suposición en (12.18) de que sólo la sustancia pura A se evapora fuera de la solución, lo cual significa que el soluto es no volátil. Para agua,  $k_b = 0.513^\circ\text{C kg/mol}$ . El aumento del punto de ebullición sirve para encontrar pesos moleculares, pero es menos exacto que el descenso del punto de congelación.

En la actualidad, los pesos moleculares de los no polímeros se determinan con mayor frecuencia mediante espectrometría de masas (MS). El peso molecular es el número de masa del pico fundamental. Los pesos moleculares de proteínas se miden con exactitud mediante técnicas especiales de espectrometría de masas. En la técnica MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization), la proteína a muy baja concentración en una matriz sólida de un compuesto, como ácido 2,5-dihidroxibenzoico, se irradia con un láser pulsante. Una parte de la matriz se evapora y pasa de ese modo moléculas de proteína a la fase gaseosa y las ioniza. MALDI MS determina con exactitud pesos moleculares hasta de 500 000. En la técnica ESI (electrospray ionization), una solución de la proteína se rocía en el espectrómetro de masas y el gas circulante calentado evapora el solvente de las gotas del spray. La técnica ESI MS determina pesos moleculares hasta de 200 000.

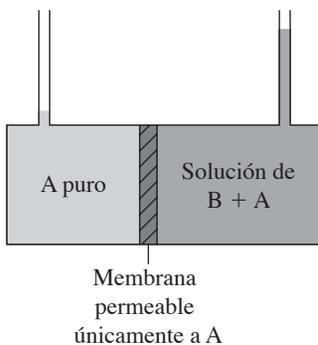


Figura 12.5

Dispositivo para determinar la presión osmótica.

## 12.4 PRESIÓN OSMÓTICA

### Presión osmótica

Existen membranas semipermeables que sólo permiten el paso de ciertas especies químicas a través de ellas. Imagine una caja dividida entre dos cámaras por una membrana semipermeable rígida y térmicamente conductora que permite el paso del solvente A a través de ella pero que no permite el paso del soluto B. En la cámara izquierda se pone la sustancia pura A, y en la derecha, una solución de B en A (figura 12.5). Se impone la restricción de que A sea un no electrolito.

Suponga que las alturas iniciales de los líquidos en los dos tubos capilares son iguales. Las cámaras están así en un principio a presiones iguales:  $P_I = P_D$ , donde los subíndices representan izquierda y derecha. Como la membrana es térmicamente conductora, se mantiene el equilibrio térmico:  $T_I = T_D = T$ . El potencial químico de A a la izquierda es  $\mu_A^*$ . Con iguales  $T$  y  $P$  en los dos líquidos, la presencia del soluto B en la solución a la derecha hace que  $\mu_A$  a la derecha sea menor que  $\mu_A^*$  (sección 12.1). Las sustancias fluyen del potencial químico alto al bajo (sección 4.7), y se tiene  $\mu_A^* = \mu_{A,I} > \mu_{A,D}$ . Por tanto, la sustancia A fluirá a través de la membrana desde la izquierda (el solvente puro) hacia la derecha (la solución). El líquido en el tubo de la derecha asciende, lo que incrementa la presión en la cámara derecha. Se tiene  $(\partial\mu_A/\partial P)_T = \bar{V}_A$  [ecuación (9.31)]. Como  $\bar{V}_A$  es positivo en una solución diluida (problema 9.55), el aumento en la presión incrementa  $\mu_{A,D}$  hasta que a la larga se alcanza el equilibrio con  $\mu_{A,D} = \mu_{A,I}$ . Como la membrana es impermeable a B, no hay relación de equilibrio para  $\mu_B$ . Si la membrana fuera permeable tanto a A como B, la condición de equilibrio tendría iguales concentraciones de B e iguales presiones en las dos cámaras.

Considere que las presiones de equilibrio en las cámaras de la izquierda y la derecha son, respectivamente,  $P$  y  $P + \Pi$ . Llamamos  $\Pi$  a la **presión osmótica**. Es la presión adicional que debe aplicarse a la solución para que  $\mu_A$  en la solución sea igual a  $\mu_A^*$  de modo que se alcance el equilibrio de membrana para la especie A entre la solución y A pura. En la solución, se tiene  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A$  [ecuaciones (10.6) y (10.9)], y en equilibrio

$$\mu_{A,I} = \mu_{A,D} \quad (12.20)$$

$$\mu_A^*(P, T) = \mu_A^*(P + \Pi, T) + RT \ln \gamma_A x_A \quad (12.21)$$

donde no se supuso una solución diluida ideal. Adverta que  $\gamma_A$  en (12.21) es el valor en  $P + \Pi$  de la solución. A partir de  $d\mu_A^* = dG_{m,A}^* = -S_{m,A}^* dT + V_{m,A}^* dP$ , se tiene  $d\mu_A^* = V_{m,A}^* dP$  con  $T$  constante. La integración de  $P$  a  $P + \Pi$  da

$$\mu_A^*(P + \Pi, T) - \mu_A^*(P, T) = \int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* dP' \quad T \text{ const.} \quad (12.22)$$

donde se agregó una prima a la variable de integración para evitar el símbolo  $P$  con dos significados diferentes. La sustitución de (12.22) en (12.21) produce

$$RT \ln \gamma_A x_A = - \int_P^{P+\Pi} V_{m,A}^* dP' \quad T \text{ const.} \quad (12.23)$$

$V_{m,A}^*$  de un líquido varía muy lentamente con la presión y puede considerarse como constante a menos que haya presiones osmóticas muy altas. El lado derecho de (12.23) se convierte entonces en  $-V_{m,A}^*(P + \Pi - P) = -V_{m,A}^*\Pi$ , y (12.23) se vuelve  $RT \ln \gamma_A x_A = -V_{m,A}^*\Pi$ , o

$$\Pi = -(RT/V_{m,A}^*) \ln \gamma_A x_A \quad (12.24)$$

Para una solución diluida ideal de un soluto B que no esté asociado ni disociado,  $\gamma_A$  es 1 y  $\ln \gamma_A x_A \approx -x_B$  [ecuación (12.11)]. En consecuencia,

$$\Pi = (RT/V_{m,A}^*)x_B \quad \text{soln. dil. ideal} \quad (12.25)$$

Como la solución está muy diluida, se tiene  $x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$  y

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}^*} \frac{n_B}{n_A} \quad \text{soln. dil. ideal} \quad (12.26)$$

donde  $n_A$  y  $n_B$  son los moles del solvente y el soluto en la solución que están en equilibrio de membrana con el solvente puro A. Como la solución es muy diluida, su volumen  $V$  es casi igual a  $n_A V_{m,A}^*$ , y (12.26) se vuelve  $\Pi = RTn_B/V$ , o

$$\Pi = c_B RT \quad \text{soln. dil. ideal} \quad (12.27)^*$$

donde la concentración molar  $c_B$  es igual a  $n_B/V$ . Adverta la semejanza formal con la ecuación de estado de un gas ideal,  $P = cRT$ , donde  $c = n/V$ . La ecuación (12.27), que se denomina *ley de van't Hoff*, es válida en el límite de dilución infinita.

Como la molalidad del soluto, la concentración molar y las fracciones molares son proporcionales entre sí en una solución diluida ideal (problema 9.8), las propiedades coligativas de solución diluida se expresan con cualquiera de estas medidas de composición. La ecuación (12.25) usa fracciones molares, (12.26) molalidad (pues  $n_B/n_A = M_A m_B$ ), y (12.27) concentración molar.

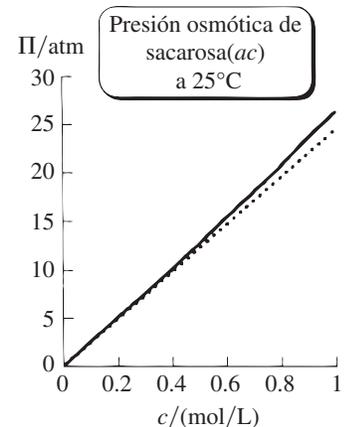
En la figura 12.6 se grafica  $\Pi$  contra concentración de soluto para soluciones de sacarosa acuosa a 25°C. La línea punteada es para una solución diluida ideal.

Para soluciones que no son diluidas ideales, se cumple la ecuación (12.24). Sin embargo, una expresión diferente (pero equivalente) para  $\Pi$  en soluciones diluidas no ideales es a menudo más conveniente que (12.24). En 1945, McMillan y Mayer formularon una teoría mecánico-estadística para soluciones no electrolito. Demostraron que la presión osmótica en una solución de dos componentes de no electrolito diluida no ideal está dada por

$$\Pi = RT(M_B^{-1}\rho_B + A_2\rho_B^2 + A_3\rho_B^3 + \dots) \quad (12.28)$$

donde  $M_B$  es la masa molar del soluto y  $\rho_B$  es la concentración de la masa del soluto:  $\rho_B \equiv w_B/V$  [ecuación (9.2)], donde  $w_B$  es la masa del soluto B. Las cantidades  $A_2, A_3, \dots$  se relacionan con las fuerzas intermoleculares soluto-soluto en el solvente A y son funciones de  $T$  (y, de manera débil, de  $P$ ). Note la semejanza formal de (12.28) con la ecuación virial (8.4) para gases. En el límite de dilución infinita,  $\rho_B \rightarrow 0$  y (12.28) se vuelve  $\Pi = RT\rho_B/M_B = RTw_B/M_B V = RTn_B/V = c_B RT$ , que es la ley de van't Hoff.

En ocasiones se malinterpreta la presión osmótica. Considere una solución de 0.01 mol/kg de glucosa en agua a 25°C y 1 atm. Cuando se afirma que el punto de congelación de esta so-



**Figura 12.6**

Presión osmótica  $\Pi$  de soluciones acuosas de sacarosa a 25°C graficada contra concentración de sacarosa. La línea discontinua representa una solución diluida ideal.

lución es  $-0.02^{\circ}\text{C}$ , no se implica que la temperatura de la solución sea en realidad  $-0.02^{\circ}\text{C}$ . El punto de congelación es la temperatura en la cual la solución estaría en equilibrio con agua sólida pura a 1 atm. Del mismo modo, cuando se dice que la presión osmótica de esta solución es 0.24 atm (véase el ejemplo 12.2), no significa que la presión en la solución sea 0.24 atm (o 1.24 atm). En cambio, la presión osmótica es la presión adicional que se habría aplicado a la solución de manera que, si se pusiera en contacto con una membrana permeable al agua pero no a la glucosa, estaría en equilibrio de membrana con agua pura, como en la figura 12.7.

### EJEMPLO 12.2 Presión osmótica

Calcule la presión osmótica a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de una solución de 0.0100 mol/kg de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) en agua.

Es una buena aproximación considerar esta solución de no electrolito diluida como diluida ideal. Casi toda la contribución a la masa y volumen de la solución proviene del agua, y la densidad del agua es casi  $1.00\text{ g/cm}^3$ . Por tanto, una cantidad de esta solución que contenga 1 kg de agua tendrá un volumen muy cercano a  $1\ 000\text{ cm}^3 = 1\text{ L}$ , y la concentración molar de glucosa se aproxima bien como  $0.0100\text{ mol/dm}^3$ . (Véase también el problema 11.21*b*.) La sustitución en (12.27) da

$$\Pi = c_B RT = (0.0100\text{ mol/dm}^3)(82.06 \times 10^{-3}\text{ dm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298.1\text{ K})$$

$$\Pi = 0.245\text{ atm} = 186\text{ torr}$$

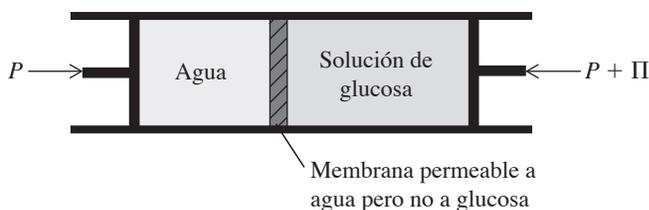


Figura 12.7

Agua pura en equilibrio con agua en una solución de glucosa.

donde la unidad de volumen en  $R$  se convirtió a  $\text{dm}^3$  para que coincida con las de  $c_B$ . Otra manera es usar la ecuación (12.25) o la (12.26) para determinar  $\Pi$ . Estas ecuaciones dan respuestas muy cercanas a las que se encontraron a partir de (12.27).

### Ejercicio

A  $25^{\circ}\text{C}$ , una solución es preparada al disolver 82.7 mg de un no electrolito en agua y al diluir hasta 100.0 mL tiene una presión osmótica de 83.2 torr. Encuentre el peso molecular del no electrolito. (Respuesta: 185.)

Advierta el valor sustancial de  $\Pi$  para una solución de glucosa muy diluida de 0.01 mol/kg en este ejemplo. Como la densidad del agua es 1/13.6 veces la del mercurio, una presión osmótica de 186 torr (186 mmHg) corresponde a una altura de  $18.6\text{ cm} \times 13.6 = 250\text{ cm} = 2.5\text{ m} = 8.2$  pies de líquido en el tubo del lado derecho en la figura 12.5. En cambio, una solución acuosa de 0.01 mol/kg mostrará un descenso del punto de congelación de sólo 0.02 K. El valor mayor de  $\Pi$  resulta del hecho (señalado ya muchas veces) de que el potencial químico de un componente de una fase condensada es más bien insensible a la presión. En consecuencia, se requiere un gran valor de  $\Pi$  para cambiar el potencial químico de A en la solución de manera que iguale el potencial químico de la sustancia pura A en la presión  $P$ .

El mecanismo del flujo osmótico no es propio de la termodinámica, pero se mencionarán tres mecanismos muy citados: 1) El tamaño de los poros de la membrana quizá permita el paso de pequeñas moléculas de solvente, pero impedirá el paso de grandes moléculas de soluto. 2) El solvente volátil quizá se evapore en los poros de la membrana y se condense en el otro lado, pero el soluto no volátil no lo hará. 3) El solvente quizá se disuelva en la membrana.

## Pesos moleculares de polímeros

El valor sustancial de  $\Pi$  dado por soluciones diluidas hace que las mediciones de presión osmótica sean valiosas para determinar pesos moleculares de sustancias de alto peso molecular, como los polímeros. Para tales sustancias, el descenso del punto de congelación es demasiado pequeño para ser útil. Por ejemplo, si  $M_B = 10^4$  g/mol, una solución de 1.0 g de B en 100 g de agua tiene  $\Delta T_f = -0.002^\circ\text{C}$  y  $\Pi = 19$  torr a  $25^\circ\text{C}$ .

Las soluciones de polímeros muestran grandes desviaciones respecto del comportamiento diluido ideal incluso en molalidades muy bajas. El gran tamaño de las moléculas causa interacciones soluto-soluto sustanciales en soluciones de polímero diluidas, de modo que es esencial medir  $\Pi$  en varias concentraciones diluidas y extrapolar a dilución infinita para encontrar el verdadero peso molecular del polímero.  $\Pi$  está dada por la expresión de McMillan-Mayer (12.28). En soluciones diluidas a menudo es adecuado determinar la serie después del término  $A_2$ . Así,  $\Pi/RT = \rho_B/M_B + A_2\rho_B^2$ , o

$$\Pi/\rho_B = RT/M_B + RTA_2\rho_B \quad \text{soln. dil.} \quad (12.29)$$

Una gráfica de  $\Pi/\rho_B$  contra  $\rho_B$  da una línea recta con ordenada al origen  $RT/M_B$  en  $\rho_B = 0$ . En algunos casos, el término  $A_3$  no es insignificante en soluciones diluidas (véase el problema 12.22).

Un polímero sintético suele consistir en moléculas de longitud de cadena variable, pues la terminación de cadena en una reacción de polimerización es un proceso aleatorio. Ahora se encontrará la expresión para el peso molecular aparente de este tipo de solutos según se determina mediante mediciones de presión osmótica. Si hay varias especies de soluto en la solución, la fracción molar del solvente  $x_A$  es igual a  $1 - \sum_{i \neq A} x_i$ , donde la sumatoria abarca las diversas especies de soluto. El uso de la serie de Taylor (8.36) da

$$\ln x_A = \ln \left( 1 - \sum_{i \neq A} x_i \right) \approx - \sum_{i \neq A} x_i \approx - \frac{1}{n_A} \sum_{i \neq A} n_i \quad (12.30)$$

En consecuencia, en lugar de  $\Pi = c_B RT$  [ecuación (12.27)], se obtiene

$$\Pi = RT \sum_{i \neq A} c_i = \frac{RT}{V} \sum_{i \neq A} n_i \quad \text{soln. dil. ideal} \quad (12.31)$$

Si se supone que sólo existe una especie B del soluto, con masa molar  $M_B$ , se usarían datos extrapolados a dilución infinita para calcular  $M_B$  a partir de  $\Pi = c_B RT = w_B RT/M_B V$  [ecuación (12.27)] como  $M_B = w_B RT/\Pi V$ , donde  $w_B$  es la masa del soluto. La sustitución de (12.31) para  $\Pi$  produce

$$M_B = \frac{w_B}{\sum_{i \neq A} n_i} = \frac{\sum_{i \neq A} w_i}{\sum_{i \neq A} n_i} = \frac{\sum_{i \neq A} n_i M_i}{\sum_{i \neq A} n_i} \quad (12.32)$$

donde  $w_i$ ,  $n_i$  y  $M_i$  son la masa, el número de moles y la masa molar del soluto  $i$ . La cantidad del lado derecho de (12.32) es la **masa molar promedio en número**. El número de moles  $n_i$  es proporcional al número de moléculas de la especie  $i$ . Por consiguiente, cada valor de  $M_i$  en (12.32) se pondera de acuerdo con el número de moléculas que tienen ese peso molecular. El mismo resultado se encuentra para el peso molecular calculado a partir de las otras propiedades coligativas.

Si sólo se considera la colección de moléculas del soluto, el denominador en el lado derecho de (12.32) es  $n_{\text{tot}}$ , número de las moles totales del soluto, y  $n_i/n_{\text{tot}}$  es la fracción molar  $x_i$  de la especie  $i$  del soluto en la colección de moléculas de soluto. (Desde luego,  $x_i$  no es la fracción molar de la especie  $i$  en la solución. Ahora se considera la especie del soluto aparte de la del solvente.) Al introducir el símbolo  $M_n$  para la masa molar promedio de número, se reescribe (12.32) como

$$M_n = \sum_i x_i M_i = \frac{w_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} \quad (12.33)$$

donde la sumatoria va sobre todas las especies de soluto y donde  $w_{\text{tot}}$  y  $n_{\text{tot}}$  son la masa total y número de las moles totales de las especies de soluto.

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

## Ósmosis

En la figura 12.7, la presión adicional aplicada externamente  $\Pi$  produce el equilibrio de membrana entre la solución y el solvente puro. Si la presión en la solución fuera menor que  $P + \Pi$ , entonces  $\mu_A$  sería menor en la solución que en el solvente puro y habría un flujo neto de solvente desde el solvente puro a la izquierda hacia la solución a la derecha, proceso llamado **ósmosis**. Sin embargo, si la presión en la solución se incrementa arriba de  $P + \Pi$ , entonces  $\mu_A$  en la solución se vuelve mayor que  $\mu_A$  en el solvente puro y hay un flujo neto de solvente desde la solución hasta el solvente puro, fenómeno que se denomina **ósmosis inversa**. La ósmosis inversa se usa para desalinizar agua de mar. En este caso, se requiere una membrana casi impermeable a los iones de sal, lo bastante fuerte para resistir la diferencia de presión, y que sea permeable al agua.

La ósmosis es de importancia fundamental en biología. Las membranas celulares son permeables a  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ , y a ciertas moléculas orgánicas (por ejemplo, aminoácidos, glucosa); además, son impermeables a proteínas y polisacáridos. Los iones inorgánicos y los disacáridos (por ejemplo, sacarosa) por lo general atraviesan con gran lentitud las membranas celulares. Las células de un organismo están bañadas por fluidos corporales (por ejemplo, sangre, linfa, savia) que contienen diversos solutos.

La situación es más compleja que en la figura 12.5, pues los solutos están presentes en ambos lados de la membrana, la cual es permeable al agua y algunos solutos (que se simbolizan mediante B, C,...) pero impermeable a otros (que se simbolizan con L, M,...). Si no hay transporte activo (que se verá en breve), el agua y los solutos B, C,... atraviesan la membrana celular hasta que los potenciales químicos de  $H_2O$ , de B, de C,... se igualen en cada lado de la membrana. Si el fluido que rodea a la célula es más concentrado en los solutos L, M,... que el fluido celular, la célula perderá agua por ósmosis; se dice que el fluido de los alrededores es *hipertónico* respecto de la célula. Si el fluido de los alrededores es menos concentrado en L, M,... que la célula, ésta gana agua del fluido *hipotónico* de los alrededores. Cuando no hay transferencia neta de agua entre la célula y los alrededores, los dos son *isotónicos*.

La sangre y la linfa son aproximadamente isotónicos para las células de un organismo. La alimentación e inyecciones intravenosas usan una solución salina isotónica con la sangre. Si se inyectara agua, los glóbulos rojos la absorberían por ósmosis y estallarían. Las raíces de plantas absorben agua de los fluidos del suelo hipotónicos de los alrededores por ósmosis.

Las células vivas son capaces de transportar una especie química a través de la membrana celular a partir de una región de bajo potencial químico de ese soluto a una región de alto potencial químico, dirección opuesta a la del flujo espontáneo. Este transporte (llamado **transporte activo**) se lleva a cabo al acoplar el transporte con un proceso para el cual  $\Delta G$  es negativo (sección 11.10). Por ejemplo, cierta proteína en membranas celulares de manera simultánea *a*) transporta en forma activa iones  $K^+$  al interior de células desde fluidos externos que tienen concentraciones de  $K^+$  más bajas, *b*) transporta en forma activa iones  $Na^+$  hacia afuera de células y *c*) hidroliza ATP a ADP (una reacción para la cual  $G$  disminuye; figura 11.8). Alrededor de un tercio del ATP consumido por un animal en reposo se usa para transporte activo (“bombeo”) de  $Na^+$  y  $K^+$  a través de membranas. Un ser humano en reposo consume alrededor de 40 kg de ATP en 24 horas, y este ATP debe resintetizarse de manera continua a partir de ADP. El transporte activo de  $Na^+$  fuera de las células posibilita el flujo espontáneo y pasivo de  $Na^+$  hacia las células, y este flujo hacia adentro espontáneo de  $Na^+$  está acoplado con las células y permite el transporte activo de glucosa y aminoácidos hacia ellas.

Existe un fallo en la lógica de la deducción de la presión osmótica. En la sección 4.7 se obtuvo  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  (la igualdad de potenciales químicos en diferentes fases en equilibrio) con las suposiciones de que  $T^\alpha = T^\beta$  y  $P^\alpha = P^\beta$ . Sin embargo, en equilibrio osmótico,  $P^\alpha \neq P^\beta$  (donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las fases separadas por una membrana semipermeable). En consecuencia, debe mostrarse que  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  en equilibrio incluso cuando las fases estén a presiones diferentes. La prueba se describe en el problema 12.27. [En un sistema de estado estable con un gradiente de temperatura (por ejemplo, figura 15.1), el potencial químico de una especie difiere en regiones con diferente  $T$ . Así,  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  sólo si  $T$  es uniforme.]

## 12.5 DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

En el capítulo 7 se vieron los diagramas de fases para sistemas de un componente. Los diagramas de fases para sistemas de dos componentes se analizan en las secciones 12.5 a 12.10, y los sistemas de tres componentes, en la sección 12.12.

Con  $c_{\text{ind}} = 2$ , la regla de fase  $f = c_{\text{ind}} - p + 2$  se vuelve  $f = 4 - p$ . Para un sistema de una fase y dos componentes,  $f = 3$ . Las tres variables intensivas independientes son  $P$ ,  $T$  y una fracción molar. Por conveniencia, suelen mantenerse  $P$  o  $T$  constantes y graficar un diagrama de fases bidimensional, el cual es una sección transversal del diagrama tridimensional. La restricción de  $T$  o  $P$  constantes en un diagrama bidimensional reduce  $f$  en 1 en este caso. Un sistema de dos componentes recibe el nombre de sistema **binario**.

Los equilibrios de fases en sistemas multicomponentes tienen importantes aplicaciones en la química, geología y ciencia de materiales. La *ciencia de materiales* estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de materiales científicos e industriales. Las clases principales de materiales son *metales*, *semiconductores*, *polímeros*, *cerámicos* y *compuestos*. De manera tradicional, el término “cerámico” se refiere a materiales producidos cociendo arcilla para formar sólidos duros. En la actualidad, el término se amplió para incluir todos los materiales no metálicos inorgánicos procesados o usados a alta temperatura. La mayoría de los cerámicos son compuestos de uno o más metales con un no metal (por lo común oxígeno), mecánicamente fuertes y resistentes al calor y a los productos químicos. Algunos ejemplos de cerámicos son arena, porcelana, cemento, vidrio, ladrillo, diamante, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y MgSiO<sub>4</sub>; muchos cerámicos son silicatos. Un material agregado consta de dos o más materiales y quizá posea propiedades no presentes en ninguno de los componentes. El hueso es un agregado de colágeno, proteína polimérica blanda y resistente, e hidroxiapatito [fórmula aproximada 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · Ca(OH)<sub>2</sub>]. La fibra de vidrio es un agregado que contiene un plástico reforzado por la adición de fibras de vidrio.

## 12.6 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

En lugar de trazar diagramas de fase completos, suele considerarse sólo una porción del diagrama de fases a la vez. Esta sección trata con la parte líquido-vapor del diagrama de fases de un sistema de dos componentes, el cual es importante en el laboratorio y en separaciones industriales de líquidos mediante destilación.

### Solución ideal a temperatura fija

Considere dos líquidos B y C que forman una solución ideal. Se mantiene la temperatura fija en cierto valor  $T$  por arriba de los puntos de congelación de B y C. Se grafica la presión  $P$  del sistema contra  $x_B$ , la **fracción molar total** de B en el sistema:

$$x_B \equiv \frac{n_{B,\text{total}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_B^l + n_B^v}{n_B^l + n_B^v + n_C^l + n_C^v} \quad (12.34)$$

donde  $n_B^l$  y  $n_B^v$  son los moles de B en las fases líquida y de vapor, respectivamente. Para un sistema cerrado  $x_B$  es fijo, aunque  $n_B^l$  y  $n_B^v$  pueden variar.

Considere el sistema en un cilindro encerrado con un émbolo e inmerso en un baño a temperatura constante [figura 12.8a)]. Para apreciar cómo se ve el diagrama de fase de  $P$  contra  $x_B$ , se dejará en un principio la presión externa sobre el émbolo lo bastante alta para que el sistema sea por completo líquido [punto A en la figura 12.8b)]. Cuando la presión se reduce por debajo de la de A, el sistema alcanza al final una presión donde el líquido apenas empieza a evaporarse (punto D). En el punto D, el líquido tiene composición  $x_B^l$ , donde  $x_B^l$  en D es igual a la fracción molar total  $x_B$ , pues sólo una cantidad infinitesimal del líquido se ha evaporado. ¿Cuál es la composición del primer vapor que aparece? La ley de Raoult  $P_B \equiv x_B^v P = x_B^l P_B^*$  [ecuación (9.52)] relaciona las fracciones molares de la fase de vapor con la composición líquida de la manera siguiente:

$$x_B^v = x_B^l P_B^*/P \quad \text{y} \quad x_C^v = x_C^l P_C^*/P \quad (12.35)$$

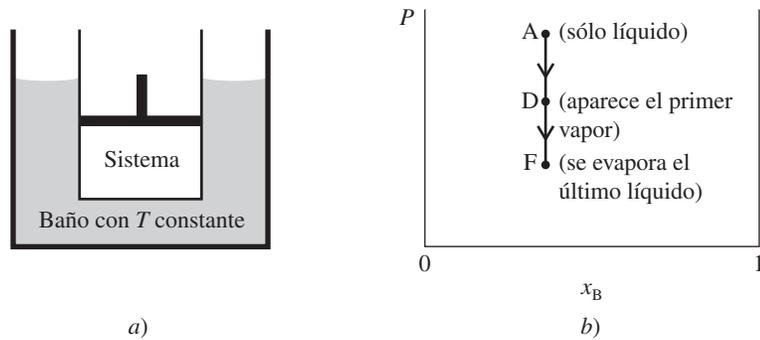
donde  $P_B^*$  y  $P_C^*$  son las presiones de vapor de las sustancias B pura y C pura a  $T$ , donde la presión  $P$  del sistema es igual a la suma  $P_B + P_C$  de las presiones parciales, donde  $x_B^l \equiv n_B^l / (n_B^l + n_C^l)$  y el vapor se supone ideal.

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

Figura 12.8

a) Sistema con  $T$  constante. b) Puntos en el diagrama de fases  $P$  contra  $x_B$  del sistema en a).



De (12.35) se tiene

$$\frac{x_B^v}{x_C^v} = \frac{x_B^l}{x_C^l} \frac{P_B^*}{P_C^*} \quad \text{soln. ideal} \quad (12.36)$$

Sea B el componente más volátil, lo que significa que  $P_B^* > P_C^*$ . La ecuación (12.36) muestra entonces que  $x_B^v/x_C^v > x_B^l/x_C^l$ . El vapor sobre una solución ideal es más rico que el líquido en el componente más volátil (figura 9.18b). Las ecuaciones (12.35) y (12.36) se aplican a cualquier presión donde exista equilibrio líquido-vapor, no sólo en el punto D.

Ahora se va a reducir de manera isotérmica la presión por debajo del punto D, provocando que se evapore más líquido. A la larga, se alcanza el punto F en la figura 12.8b), donde se evapora la última gota del líquido. Debajo de F, sólo se tiene vapor. En cualquier punto sobre la línea entre D y F, las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio.

Se puede repetir este experimento muchas veces, empezando cada vez con una composición diferente para el sistema cerrado. Para la composición  $x_B^l$ , se obtienen los puntos D' y F'; para la composición  $x_B^l$ , se obtienen los puntos D'' y F''; y así sucesivamente. Después se grafican los puntos D, D', D'',... y se unen, y se hace lo mismo con F, F', F'',... (figura 12.9).

¿Cuál es la ecuación para la curva DD'D''? Para cada uno de estos puntos, el líquido de composición  $x_B^l$  [o  $(x_B^l)'$ , etc.] apenas empieza a evaporarse. La presión de vapor de este líquido es  $P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l) P_C^*$ , y

$$P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*) x_B^l \quad \text{soln. ideal} \quad (12.37)$$

Esto es lo mismo que la ecuación (9.54), y es la ecuación de una línea recta la que empieza en  $P_C^*$  para  $x_B^l = 0$  y termina en  $P_B^*$  para  $x_B^l = 1$ . A lo largo de toda la línea DD'D'', el líquido apenas empieza a evaporarse, de modo que la fracción molar total  $x_B$  es igual a la fracción molar de B en el líquido  $x_B^l$ . Así, DD'D'' es una gráfica de la presión de vapor total  $P$  contra  $x_B^l$  [ecuación (12.37)].

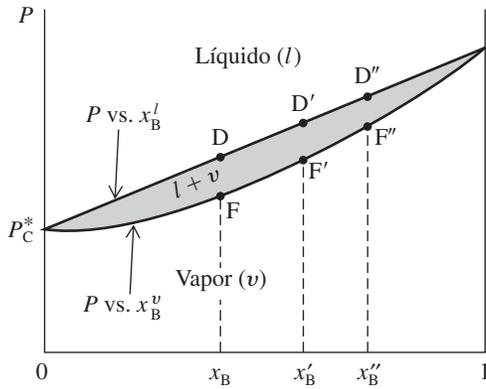
¿Cuál es la ecuación de la curva FF'F''? A lo largo de esta curva, la última gota del líquido se está evaporando, por lo que la  $x_B$  total (que es lo que se grafica sobre la abscisa) será ahora igual a  $x_B^v$ , la fracción molar de B en el vapor. En este caso, FF'F'' es una gráfica de la presión de vapor total  $P$  contra  $x_B^v$ . Para obtener  $P$  como función de  $x_B^v$ , se debe expresar  $x_B^l$  en (12.37) como función de  $x_B^v$ . Para hacerlo, con la ley de Raoult  $P_B \equiv x_B^v P = x_B^l P_B^*$  se escribe  $x_B^l = x_B^v P / P_B^*$ . La sustitución de esta expresión de  $x_B^l$  en (12.37) produce  $P = P_C^* + (P_B^* - P_C^*) x_B^v P / P_B^*$ . Al resolver esta ecuación para  $P$ , se obtiene

$$P = \frac{P_B^* P_C^*}{x_B^v (P_C^* - P_B^*) + P_B^*} \quad \text{soln. ideal} \quad (12.38)$$

Ésta es la ecuación deseada para  $P$  contra  $x_B^v$  y es la curva FF'F''.

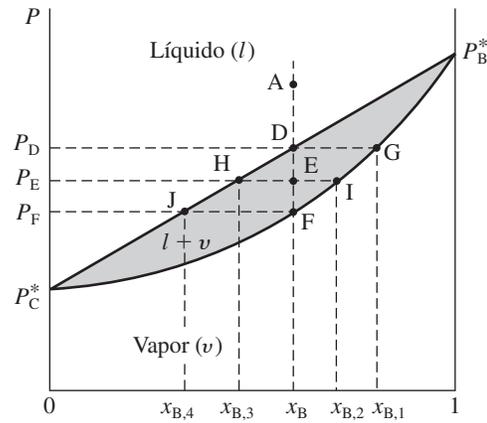
Ahora se traza de nuevo el diagrama de fases en la figura 12.10. De acuerdo con el análisis anterior, la línea superior es la curva  $P$  contra  $x_B^l$  y la línea inferior es la curva  $P$  contra  $x_B^v$ .

Considere de nuevo el proceso de empezar en el punto A (donde  $P$  es lo bastante alta que sólo esté presente el líquido) y reducir la presión de manera isotérmica. El sistema es cerrado, por lo que (aunque varíen la composición de la fase líquida y de vapor) la fracción molar total de B permanece fija en  $x_B$  durante todo el proceso. En consecuencia, el proceso se representa mediante una línea vertical sobre el diagrama  $P$  contra  $x_B$ . En el punto D con la presión del



**Figura 12.9**

Diagrama de fases líquido-vapor de presión contra composición para una solución ideal con  $T$  fija.



**Figura 12.10**

Diagrama de fases líquido-vapor de presión contra composición para una solución ideal con  $T$  fija. La línea inferior es la curva  $P$  contra  $x_B^v$ , y la línea superior es la curva  $P$  contra  $x_B^l$ .

sistema  $P_D$ , el líquido apenas empieza a evaporarse. ¿Cuál es la composición del primer vapor que se produce? Lo que se quiere es el valor de  $x_B^v$  cuando existe el equilibrio líquido-vapor y cuando la presión  $P$  del sistema (la cual es también la presión de vapor total) es igual a  $P_D$ . La curva inferior en el diagrama de fases es una gráfica de la ecuación (12.38) y da a  $P$  como función de  $x_B^v$ . Otra manera es considerar que la curva inferior da  $x_B^v$  como función de  $P$ . De tal modo, para encontrar  $x_B^v$  cuando  $P$  es igual a  $P_D$ , se encuentra el punto en la curva inferior que corresponde a la presión  $P_D$ . Éste es el punto G y da la composición (denominada  $x_{B,1}$ ) del primer vapor que se produce.

Cuando  $P$  se reduce más, llega a  $P_E$ . En el punto E en el diagrama de fases (que se ubica entre los puntos D y F), el sistema consta de dos fases, una líquida y una de vapor en equilibrio. ¿Cuáles son las composiciones de estas fases? La curva superior en la figura 12.10 relaciona  $P$  con  $x_B^l$  y la curva inferior relaciona  $P$  con  $x_B^v$ . En consecuencia, en el punto E con presión  $P_E$ , se tiene  $x_B^v = x_{B,2}$  (punto I) y  $x_B^l = x_{B,3}$  (punto H). Por último, en el punto F con presión  $P_F$ , el último líquido se evapora. Aquí,  $x_B^v = x_B$  y  $x_B^l = x_{B,4}$  (punto J). Debajo de F, se tiene vapor de composición  $x_B$ . Cuando la presión se reduce y el líquido se evapora en el sistema cerrado,  $x_B^l$  cae de D a J, esto es, de  $x_B$  a  $x_{B,4}$ . Esto se debe a que la sustancia B es más volátil que C. Además, cuando se evapora el líquido,  $x_B^v$  cae de G a F, es decir, de  $x_{B,1}$  a  $x_B$ . Esto se debe a que el líquido que se evapora después es más rico en la sustancia C. Para estados donde están presentes las fases tanto líquida como de vapor, la presión del sistema  $P$  es igual a la presión de vapor del líquido.

Una línea de composición total constante, por ejemplo, ADEF, es una *isopleta*.

El diagrama de fases líquido-vapor de  $P$  contra  $x_B$  con  $T$  constante de dos líquidos que forman una solución ideal tiene entonces tres regiones. En cualquier punto sobre ambas curvas en la figura 12.10, sólo está presente el líquido. En cualquier punto debajo de ambas curvas, sólo hay vapor. En un punto típico E entre las dos curvas están presentes dos fases: una líquida cuya composición está dada por el punto H ( $x_B^l = x_{B,3}$ ) y una de vapor cuya composición está dada por el punto I ( $x_B^v = x_{B,2}$ ). La composición *total* del sistema de dos fases está dada por el valor de  $x_B$  en el punto E. El valor de  $x_B$  total en E está dado por la ecuación (12.34) y difiere de las fracciones molares de B en las dos fases en equilibrio. La confusión con respecto a este punto es motivo frecuente de errores de los estudiantes.

La línea horizontal HEI se denomina línea de unión. Una **línea de unión** en un diagrama de fases es una línea cuyos puntos terminales corresponden a las composiciones de las dos fases en equilibrio entre sí. Los extremos de una línea de unión yacen en las fronteras de la región de dos fases. La región de dos fases entre las curvas de líquido y vapor es una brecha en el diagrama de fases en la cual no existe una única fase homogénea. En este capítulo se muestran sombreadas las regiones de dos fases.

Un punto en una región de dos fases de un diagrama de fases de un sistema de dos componentes da la composición total del sistema, y las composiciones de las dos fases en equilibrio están dadas por los puntos en los extremos de la línea de unión a través de ese punto.

### EJEMPLO 12.3 Composiciones de fase en un punto sobre una línea de unión

Para un sistema líquido-vapor cuyo estado corresponde al punto E en el diagrama de fases de la figura 12.10, encuentre la fracción molar total de B en el sistema y la fracción molar de B en cada fase presente en el sistema. Suponga que las escalas en el diagrama de fases son lineales.

La  $x_B$  total [ecuación (12.34)] corresponde al valor de  $x_B$  en el punto E. La longitud de  $x_B = 0$  a  $x_B = 1$  en la figura 12.10 es 5.98 cm. La distancia de  $x_B = 0$  a la intersección de la línea vertical desde E con el eje  $x_B$  es 3.59 cm. Por tanto, la  $x_B$  total para el sistema en E es  $x_B = 3.59/5.98 = 0.60_0$ . El sistema en E consiste en las fases líquida y vapor en equilibrio. La composición de la fase líquida está dada por el punto H en el extremo izquierdo de la línea de unión HEI como  $x_{B,3}$ . La distancia de  $x_B = 0$  a  $x_B = x_{B,3}$  es 2.79 cm, por lo que  $x_{B,3} = 2.79/5.98 = 0.46_7 = x_B^l$ . La composición de la fase de vapor está dada por el punto I sobre la línea de unión HEI como  $x_{B,2} = 4.22/5.98 = 0.70_6 = x_B^v$ .

#### Ejercicio

Para un sistema líquido-vapor cuyo estado corresponde al punto que es la intersección de la línea vertical desde H con la línea JF, encuentre  $x_B$  total,  $x_B^l$  y  $x_B^v$ . (Respuesta:  $x_B = 0.46_7$ ,  $x_B^l = 0.33_2$ ,  $x_B^v = 0.60_0$ .)

En un sistema de dos fases y dos componentes, el número de grados de libertad es  $f = c_{\text{ind}} - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$ . En el diagrama de fases de la figura 12.10,  $T$  se mantiene fija y esto reduce  $f$  a 1 en la región de dos fases de la figura 12.10. En consecuencia, una vez que  $P$  se fija,  $f$  es 0 en esta región de dos fases. Para una  $P$  fija, tanto  $x_B^v$  como  $x_B^l$  quedan entonces fijas. Por ejemplo, en la presión  $P_E$  en la figura 12.10,  $x_B^v$  queda fija como  $x_{B,2}$  y  $x_B^l$  queda fija como  $x_{B,3}$ . La  $x_B$  total depende de las cantidades relativas de las fases líquida y de vapor que están presentes en equilibrio. Recuerde que las masas de las fases, las cuales son variables extensivas, no se consideran al calcular  $f$ .

Cantidades relativas diferentes de las fases líquida y de vapor con la presión  $P_E$  en la figura 12.10 corresponden a diferentes puntos a lo largo de la línea de unión HEI con diferentes valores de la fracción molar total  $x_B$ , pero el mismo valor de  $x_B^l$  y el mismo valor de  $x_B^v$ . A continuación se relacionará la ubicación del punto E sobre la línea de unión con las cantidades relativas de las dos fases presentes. Para el sistema de dos fases y dos componentes, sean  $n_B$ ,  $n^l$  y  $n^v$  las moles de B, número de las moles totales en la fase líquida y el número total de moles en la fase vapor, respectivamente. La fracción molar total de B es  $x_B = n_B/(n^l + n^v)$ , por lo que  $n_B = x_B n^l + x_B n^v$ . Además,  $n_B = n_B^l + n_B^v = x_B^l n^l + x_B^v n^v$ . Al igualar estas dos expresiones para  $n_B$ , se obtiene

$$\begin{aligned} x_B n^l + x_B n^v &= x_B^l n^l + x_B^v n^v \\ n^l(x_B - x_B^l) &= n^v(x_B^v - x_B) \end{aligned} \quad (12.39)$$

$$n^l \overline{EH} = n^v \overline{EI} \quad (12.40)$$

donde  $\overline{EH}$  y  $\overline{EI}$  son las longitudes de las líneas desde E hasta las curvas de líquido y vapor en la figura 12.10, y  $n^l$  y  $n^v$  son las moles totales en las fases líquida y vapor, respectivamente. La ecuación (12.40) es la **regla de la palanca**. Note su semejanza con la ley de la palanca de física:  $m_1 l_1 = m_2 l_2$ , donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas que se equilibran entre sí en un balancín con fulcro a una distancia  $l_1$  de la masa  $m_1$  y  $l_2$  de  $m_2$ . Cuando el punto E en la figura 12.10 es cercano al punto H en la línea de líquido,  $\overline{EH}$  es menor que  $\overline{EI}$  y (12.40) indica que  $n^l$  es mayor que  $n^v$ . Cuando E coincide con H, entonces  $\overline{EH}$  es cero y  $n^v$  debe ser cero; sólo está presente el líquido.

La deducción anterior de la regla de la palanca se aplica con claridad a cualquier sistema de dos fases y dos componentes, no sólo al equilibrio líquido-vapor. Por tanto, si  $\alpha$  y  $\beta$  son las

dos fases presentes,  $n^\alpha$  y  $n^\beta$  son los moles *totales* en la fase  $\alpha$  y en la fase  $\beta$ , respectivamente, y  $l^\alpha$  y  $l^\beta$  son las longitudes de las líneas desde un punto en la región de dos fases del diagrama de fases hasta las líneas de la fase  $\alpha$  y de la fase  $\beta$ , entonces por analogía con (12.40) se tiene (figura 12.11)

$$n^\alpha l^\alpha = n^\beta l^\beta \quad (12.41)^*$$

Un error común de los estudiantes es escribir  $n_B^\alpha l^\alpha = n_B^\beta l^\beta$  en vez de (12.41).

Si se usa la fracción peso total de B (en vez de  $x_B$ ) como la abscisa del diagrama de fases, las masas sustituyen a los moles en la deducción anterior, y la regla de la palanca se vuelve

$$m^\alpha l^\alpha = m^\beta l^\beta \quad (12.42)$$

donde  $m^\alpha$  y  $m^\beta$  son las masas de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

### EJEMPLO 12.4 Composiciones de las fases en una región de dos fases

Considere que el sistema de dos componentes de la figura 12.10 contiene 10.00 moles de B y 6.66 moles de C, y tiene presión  $P_E$ . ¿Cuántas fases están presentes en el sistema? Encuentre los moles de B presentes en cada fase.

La fracción molar total de B es  $x_B = 10.00/(10.00 + 6.66) = 0.600$ . La longitud de  $x_B = 0$  a  $x_B = 1$  en la figura 12.10 es 5.98 cm. Se tiene  $0.600(5.98 \text{ cm}) = 3.59 \text{ cm}$ , por lo que la  $x_B$  total se ubica 3.59 cm a la derecha de  $x_B = 0$ . La presión del sistema es  $P_E$ , por lo que el estado del sistema debe ubicarse sobre la línea horizontal en  $P_E$ . Al localizar el punto en esta línea a 3.59 cm a la derecha de  $x_B = 0$ , se llega al punto E. Como el punto E está en la región de dos fases, el sistema tiene dos fases.

En la presión  $P_E$ , los puntos terminales H e I de la línea de unión HEI dan las composiciones de las fracciones molares de las fases de líquido y vapor en equilibrio. En el ejemplo 12.3 se encontró que en H,  $x_B^l = x_{B,3} = 0.467$  y en I  $x_B^v = x_{B,2} = 0.706$ . Para resolver este problema se puede usar la ecuación de la conservación de la materia  $n_B = n_B^l + n_B^v$  o la regla de la palanca. Se tiene

$$\begin{aligned} n_B &= n_B^l + n_B^v = x_B^l n^l + x_B^v n^v \\ 10.0 \text{ mol} &= 0.467 n^l + 0.706(16.66 \text{ mol} - n^l) \\ n^l &= 7.37 \text{ mol} \\ n_B^l &= x_B^l n^l = 0.467(7.37 \text{ mol}) = 3.44 \text{ mol}, \\ n_B^v &= 10.00 \text{ mol} - 3.44 \text{ mol} = 6.56 \text{ mol} \end{aligned}$$

Al trabajar este problema, es esencial evitar confundir las cantidades  $n_B^l$  (número de moles de B en la fase líquida),  $n^l$  (las moles totales en la fase líquida) y  $n_B$  (número de moles de B en el sistema).

Otra solución es la regla de la palanca (12.41):  $n^l \overline{EH} = n^v \overline{EI}$ . Se tiene  $\overline{EH} = 0.600 - 0.467 = 0.133$  y  $\overline{EI} = 0.706 - 0.600 = 0.106$ , por lo que la regla de la palanca da  $n^l(0.133) = (16.66 \text{ moles} - n^l)0.106$  y  $n^l = 7.39$  moles. Entonces  $n_B^l = x_B^l n^l = \text{etcétera}$ .

### Ejercicio

Si el sistema de la figura 12.10 contiene 0.400 moles de B y 0.600 moles de C, y está a la presión  $P_F$ , encuentre el número de moles de B presente en cada fase. (Respuesta:  $n_B^l = 0.248$ ,  $n_B^v = 0.152$ .)

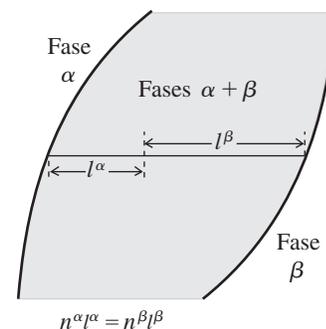


Figura 12.11

La regla de la palanca da la proporción de moles presentes en cada fase de un sistema binario de dos fases como  $n^\alpha/n^\beta = l^\beta/l^\alpha$ , donde  $l^\beta$  y  $l^\alpha$  son las distancias desde el punto correspondiente a la fracción molar total del sistema hasta los extremos de la línea de unión.

### Solución ideal con presión fija

Considere ahora el diagrama de fases líquido-vapor con presión fija de dos líquidos que forman una solución ideal. La explicación se parece mucho a la del caso de temperatura fija que se acaba de analizar en forma detallada y un poco repetitiva, por lo que ahora la presentación será más breve. Se graficó  $T$  contra  $x_B$ , la fracción molar total de un componente. El diagrama de fases es la figura 12.12.

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

$T_C^*$  y  $T_B^*$  son los puntos de ebullición estándar de las sustancias puras C y B si la presión fija es 1 atm. La curva inferior da  $T$  como función de  $x_B^l$  (o viceversa) para un sistema con fases líquida y de vapor en equilibrio, y es la curva del punto de ebullición de la solución ideal. La curva superior da  $T$  como una función de  $x_B^v$  (o viceversa) para un sistema con equilibrio líquido-vapor. La curva de vapor yace sobre la curva de líquido en el diagrama de  $T$  contra  $x_B$ , pero por debajo de la curva de líquido en el diagrama de  $P$  contra  $x_B$  (figura 12.10). Esto es obvio porque la fase de vapor se favorece por una  $T$  alta y una  $P$  baja.

Si se traza una línea de unión horizontal a través del ancho de la región  $l + v$ , los puntos terminales de la línea de unión dan las composiciones de las fases líquida y de vapor en equilibrio entre sí en la temperatura de la línea de unión y en la presión fija de la figura 12.12. Por ejemplo, la línea LQ es la línea de unión en la temperatura  $T_1$ , y las composiciones de líquido y vapor en equilibrio en  $T_1$  y la presión del diagrama son  $x_B^l$  y  $x_{B,1}$ .

Si se calienta de manera isobárica un sistema cerrado de composición  $x_B^l$ , el vapor aparecerá primero en el punto L. Conforme se eleve la temperatura y se evapore más del líquido, éste será más rico y menos volátil en el componente C de ebullición mayor. A la larga se alcanzará el punto N, donde se evapora la última gota del líquido.

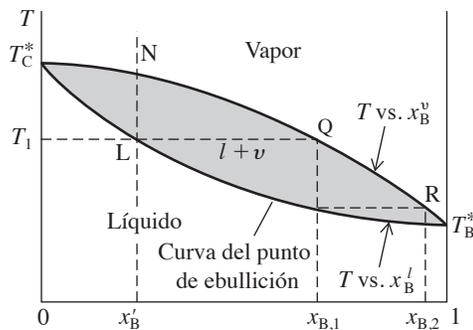
El primer vapor que aparece cuando hierve una solución de composición  $x_B^l$  tiene un valor de  $x_B^v$  dado por el punto Q. Si se remueve este vapor del sistema y se condensa, se obtiene líquido de composición  $x_{B,1}$ . La evaporación de este líquido produce vapor de composición inicial  $x_{B,2}$  (punto R). Así, mediante la condensación y revaporización sucesiva de la mezcla, a la larga C se separa de B. Este procedimiento se denomina *destilación fraccionada*. Se obtiene el máximo enriquecimiento en B al tomar sólo la primera fracción de vapor que aparece. Se dice que este máximo grado de enriquecimiento para cualquier paso de destilación representa un *plato teórico*. Al construir la columna de destilación, se obtienen en efecto muchas condensaciones y reevaporaciones sucesivas, lo que produce una columna con varios platos teóricos. Las columnas de destilación industriales miden hasta 75 m (250 pies) de altura y pueden tener cientos de platos teóricos.

¿Cómo se grafican las dos curvas en la figura 12.12? Se empieza con  $P_B^*(T)$  y  $P_C^*(T)$ , las presiones de vapor conocidas de las sustancias puras B y C como funciones de  $T$ . Sea la presión fija  $P^\#$ . Se tiene  $P^\# = P_B + P_C$ , donde  $P_B$  y  $P_C$  son las presiones parciales de B y C en el vapor. La ley de Raoult da  $P^\# = x_B^l P_B^*(T) + (1 - x_B^l) P_C^*(T)$ , y

$$x_B^l = \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \quad \text{soln. ideal} \quad (12.43)$$

Como  $P_B^*$  y  $P_C^*$  son funciones conocidas de  $T$ , es posible usar (12.43) para determinar  $x_B^l$  con cualquier  $T$  dada y graficar de esa manera la curva inferior (líquido). Para graficar la curva de vapor se usa  $x_B^v = P_B/P^\# = x_B^l P_B^*/P^\#$ ; la sustitución de (12.43) produce

$$x_B^v = \frac{P_B^*(T)}{P^\#} \frac{P^\# - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \quad \text{soln. ideal} \quad (12.44)$$



**Figura 12.12**

Diagrama de fases líquido-vapor de temperatura contra composición para una solución ideal con presión fija.  $T_B^*$  y  $T_C^*$  son los puntos de ebullición de B puro y C puro en la presión del diagrama.

que es la ecuación deseada para  $x_B^v$  como función de  $T$ . Las ecuaciones (12.43) y (12.44) son las mismas que (12.37) y (12.38), salvo que  $P$  ahora está fija en  $P^\#$  y  $T$  se considera una variable.

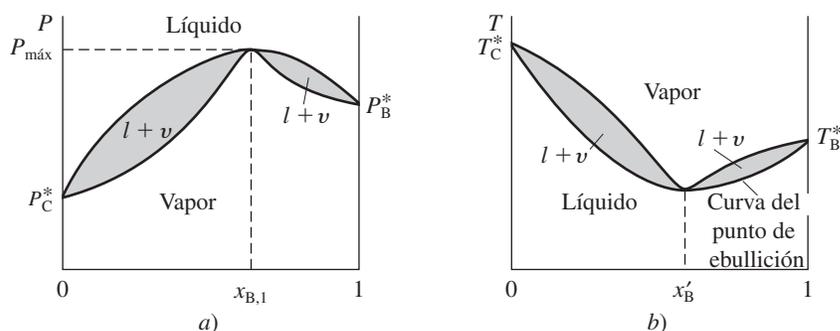
### Soluciones no ideales

Después de examinar el equilibrio líquido-vapor para soluciones ideales, se considerarán ahora soluciones no ideales. Los diagramas de fases líquido-vapor para sistemas no ideales se obtuvieron mediante la medición de la presión y la composición del vapor en equilibrio con líquido de composición conocida. Si la solución es sólo un poco no ideal, las curvas se asemejan a las de las soluciones ideales. Sin embargo, si la solución tiene una desviación considerable de la idealidad para dar un máximo o mínimo en la curva de  $P$  contra  $x_B^l$  (como en la figura 9.21), se presenta un nuevo fenómeno.

Suponga que el sistema muestra un máximo en la curva  $P$  contra  $x_B^l$ , que es la curva superior en el diagrama de fases  $P$  contra  $x_B$ . ¿Qué forma tiene la curva

inferior (la curva de vapor)? Suponga un diagrama de fases como el de la figura 12.13. Sea el punto D en la figura 12.13 el máximo sobre la curva del líquido. Si se empieza en el punto A en un sistema cerrado y se reduce la presión de manera isotérmica, se alcanzará el punto D, donde el líquido apenas empieza a evaporarse. ¿Cuál es la composición del primer vapor que se produce? Para responder, se desea el valor de  $x_B^v$  que corresponde a la presión (designada  $P_{\text{máx}}$  en la figura 12.13) en el punto D. Sin embargo, no hay punto sobre la curva de vapor (la curva inferior) en la figura 12.13 con presión  $P_{\text{máx}}$ . En consecuencia, el diagrama de fases no se ve como la figura 12.13. La única manera (consistente con el requerimiento de que la fase de vapor sea favorecida por la baja presión y por tanto se encuentre siempre debajo de la fase líquida) de trazar el diagrama de fase de modo que haya un punto en la curva del vapor con presión  $P_{\text{máx}}$  es hacer que la curva de vapor toque la curva del líquido en  $P_{\text{máx}}$ , como en la figura 12.14a).

¿Qué forma tiene el diagrama de fases de  $T$  contra  $x_B$  con presión fija que corresponde a la figura 12.14a)? Sea  $T'$  la temperatura para la cual se dibujó la figura 12.14a), y sea  $x_{B,1}$  el valor de  $x_B$  que corresponde a  $P_{\text{máx}}$ . Si  $P$  se fija en  $P_{\text{máx}}$ , el líquido con  $x_B^l$  igual a  $x_{B,1}$  hervirá a la temperatura  $T'$ . Sin embargo, el líquido con  $x_B^l$  menor o mayor que  $x_{B,1}$  no tendrá suficiente presión de vapor para hervir en  $T'$  y hervirá a temperaturas mayores. Por tanto, un máximo sobre el diagrama de fases  $P$ - $x_B$  corresponderá a un mínimo en el diagrama  $T$ - $x_B$ . El diagrama de fases de  $T$  contra  $x_B$  se verá como en la figura 12.14b).



Considere que el mínimo en la figura 12.14b) ocurre con la composición  $x'_B$ . [Si el valor fijo de  $P$  para la figura 12.14b) es igual a  $P_{\text{máx}}$  en la figura 12.14a), entonces  $x'_B$  en la figura 12.14b) es igual a  $x_{B,1}$  en la figura 12.14a). Por lo general,  $P$  está fija en 1 atm, de modo que  $x'_B$  y  $x_{B,1}$  suelen diferir.] Un líquido de composición  $x'_B$  cuando hierva producirá vapor con la misma composición que el líquido. Como la evaporación no cambia la composición del líquido, la muestra completa del líquido hervirá a temperatura constante. Esta solución de punto de ebullición constante se llama **azeótropo**. El comportamiento de ebullición de una solución azeotrópica se asemeja al de un compuesto puro y contrasta con el de la mayor parte de las soluciones de dos líquidos, las cuales hervirán en un intervalo de temperatura. Sin embargo, como la composición del azeótropo depende de la presión, una mezcla que muestre comportamiento azeotrópico en una presión hervirá en un intervalo de temperatura con una  $P$  diferente. Así, un azeótropo se distingue de un compuesto.

Al trazar líneas en la figura 12.14b) similares a aquellas en la figura 12.12, se ve que la destilación fraccionada de una solución de dos sustancias que forman un azeótropo lleva a la separación ya sea en la sustancia pura B y el azeótropo (si  $x'_B > x'_B$ ) o la sustancia pura C y el azeótropo (si  $x'_B < x'_B$ ). Un diagrama de fases líquido-vapor con un azeótropo se asemeja a dos diagramas de líquido-vapor no azeotrópicos situados uno al lado del otro.

El azeótropo más famoso es el formado por el agua y el etanol. A 1 atm, la composición azeotrópica es 96%  $C_2H_5OH$  en peso (grado alcohólico 192) y el punto de ebullición es  $78.2^\circ C$ , el cual está por debajo de los puntos de ebullición estándar del agua y el etanol. No se puede preparar etanol absoluto (100%) por destilación a 1 atm de una solución acuosa diluida de etanol.

Una tabulación de azeótropos conocidos es la de L. H. Horsley, *Azeotropic Data III*, *Adv. Chem. Ser.* 116, American Chemical Society, 1973. Alrededor de la mitad de los sistemas binarios examinados muestran azeótropos.

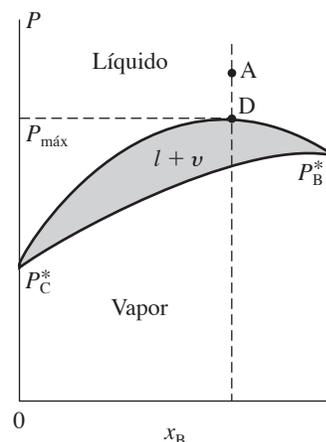


Figura 12.13

Diagrama de fases incorrecto líquido-vapor de presión frente a composición con un máximo.

Figura 12.14

a) Diagrama de fases líquido-vapor de presión contra composición con un máximo. b) Diagrama correspondiente de temperatura contra composición.

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

La figura 12.12 muestra que, cuando no se forma un azeótropo, el vapor en equilibrio con un líquido es siempre más rico en el componente de menor punto de ebullición (más volátil) que en el líquido. Sin embargo, cuando se forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo, la figura 12.14b) muestra que en algunas composiciones de líquido el vapor es más rico en el componente de punto de ebullición más alto.

Una desviación negativa de la ley de Raoult lo bastante grande para dar un mínimo en la curva  $P$  contra  $x_B^l$  da un máximo en el diagrama de fase  $T$ - $x_B$  y un azeótropo de máximo punto de ebullición.

Si la desviación positiva de la idealidad es lo bastante grande, los dos líquidos pueden volverse sólo en forma parcial miscibles entre sí. En la sección 12.7 se analiza el equilibrio líquido-líquido para líquidos miscibles de manera parcial; el equilibrio líquido-vapor para este caso se considera en el problema 12.67.

La figura 12.15 resume los puntos clave en torno a las líneas de unión en una región de dos fases. Los principios ilustrados en esta figura se aplican también a los diagramas de fase binarios en secciones posteriores de este capítulo. Todos los puntos entre J y K en la línea de unión corresponden a estados con el mismo valor de  $x_B^\alpha$  y el mismo  $x_B^\beta$ .

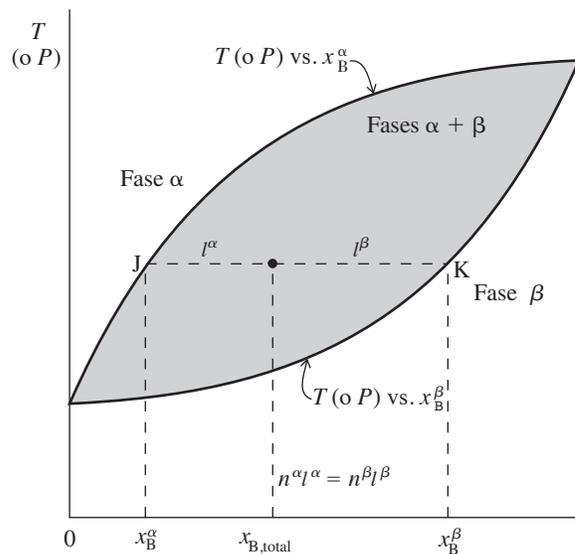


Figura 12.15

En un sistema de dos componentes y dos fases, la fracción molar total  $x_{B, total}$  de B en el sistema está dada por la ubicación de la línea de unión del punto que describe el estado del sistema. Las fracciones molares  $x_B^\alpha$  y  $x_B^\beta$  de B en cada fase están dadas por los extremos de la línea de unión. La regla de la palanca  $n^\alpha l^\alpha = n^\beta l^\beta$  da la proporción  $n^\alpha/n^\beta$  de los moles totales en cada fase.

## 12.7 EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

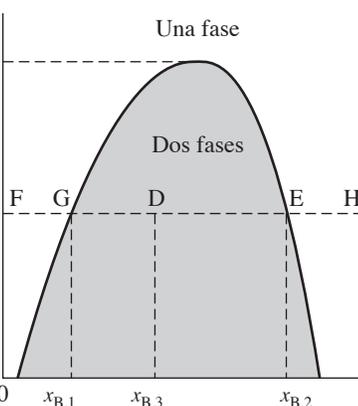
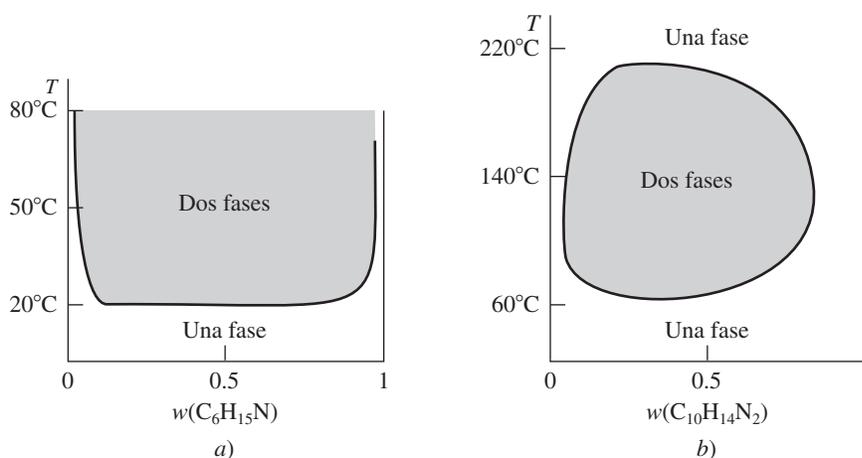
Cuando se agitan cantidades arbitrarias de etanol y agua en un embudo de separación a temperatura ambiente, se obtiene siempre un sistema líquido de una fase. El etanol y el agua son solubles entre sí hasta extensiones ilimitadas, y se dice que son **totalmente miscibles**. Cuando se agitan cantidades más o menos iguales de 1-butanol y agua a temperatura ambiente, se obtiene un sistema consistente en dos fases líquidas: una fase es agua con una pequeña cantidad de 1-butanol disuelto, y la otra es 1-butanol con una pequeña cantidad de agua disuelta. Estos dos líquidos son **parcialmente miscibles**, lo que significa que cada uno es soluble en el otro hasta un grado límite.

Cuando  $P$  se mantiene fija (por lo general, a 1 atm), la forma más común del diagrama de fase líquido-líquido de  $T$  contra  $x_B$  de dos líquidos parcialmente miscibles B y C es la de la figura 12.16. Para entender este diagrama, imagine que se empieza con la sustancia pura C y en forma gradual se añade B mientras se mantiene la temperatura fija en  $T_1$ . El estado del sistema empieza en el punto F (C pura) y se mueve horizontalmente hacia la derecha. A lo largo de FG está presente una fase, una solución diluida de soluto B en solvente C. En el punto G se ha alcanzado la solubilidad máxima del líquido B en el líquido C a  $T_1$ . La adición de más B produce entonces un sistema de dos fases para todos los puntos entre G y E: la fase 1 es una solución saturada diluida de B en C y tiene composición  $x_{B,1}$ ; la fase 2 es una solución saturada diluida de C en B y tiene

composición  $x_{B,2}$ . La composición total del sistema de dos fases en un punto típico D es  $x_{B,3}$ . Las cantidades relativas de las dos fases presentes en equilibrio están dadas por la regla de la palanca. En D, hay más de la fase 1 que de la fase 2. Conforme se agrega más B, la composición completa a la larga alcanza el punto E. En E hay bastante B presente para permitir que todo C se disuelva en B y formar así una solución saturada de C en B. El sistema por tanto se vuelve otra vez de una fase única en E. De E a H sólo se diluye la solución de C en B. Para alcanzar en realidad H se requiere añadir una cantidad infinita de B.

Con dos componentes y dos fases presentes en equilibrio, el número de grados de libertad es 2. Sin embargo, como  $P$  y  $T$  están fijas a lo largo de la línea GE,  $f$  es 0 en GE. Dos puntos en GE tienen el mismo valor para cada una de las variables intensivas  $P$ ,  $T$ ,  $x_{C,1}$ ,  $x_{B,1}$ ,  $x_{C,2}$ ,  $x_{B,2}$ .

Cuando aumenta la temperatura, la región de inmiscibilidad líquido-líquido disminuye hasta que se anula en  $T_c$  (**temperatura crítica de la solución**). Arriba de  $T_c$ , los líquidos son completamente miscibles. El punto crítico en la parte superior de la región de dos fases en la figura 12.16 es similar al punto crítico líquido-vapor de una sustancia pura, visto en la sección 8.3. En ambos casos, al aproximarse al punto crítico, las propiedades de las dos fases en equilibrio se asemejan cada vez más hasta que, en el punto crítico, las dos fases se vuelven idénticas, y se produce así un sistema de una fase.



**Figura 12.16**

Diagrama de fases líquido-líquido de temperatura contra composición para dos líquidos parcialmente miscibles.  $P$  se mantiene fija.

**Figura 12.17**

Diagramas de fases líquido-líquido de temperatura contra composición para a) agua-trietilamina; b) agua-nicotina. El eje horizontal es la fracción en peso del líquido orgánico. En b), la presión del sistema es igual a la presión del vapor de la(s) solución(es), por lo que no es constante.

Para ciertos pares de líquidos, la disminución de temperatura lleva a una mayor miscibilidad, y el diagrama líquido-líquido se asemeja a la figura 12.17a). Un ejemplo es agua-trietilamina. En ocasiones, un sistema muestra una combinación de los comportamientos en las figuras 12.16 y 12.17a), y el diagrama de fase se asemeja a la figura 12.17b). Estos sistemas tienen temperaturas críticas inferiores y superiores de solución. Algunos ejemplos son nicotina-agua y *m*-toluidina-glicerol. Las temperaturas críticas de solución inferiores en la figura 12.17 se deben a un aumento en el enlace hidrógeno entre el agua y el amino cuando  $T$  disminuye; véase J. S. Walker y C. A. Vause, *Scientific American*, mayo de 1987, p. 98.

Las regiones de dos fases en las figuras 12.16 y 12.17 se denominan **zonas de miscibilidad**.

Aunque suele afirmarse que los gases son miscibles en todas proporciones, de hecho se conocen varios casos de zonas de miscibilidad gas-gas. Algunos ejemplos son  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  y  $\text{He-Xe}$ . Estas zonas ocurren en temperaturas arriba de las críticas de ambos componentes y en consecuencia, por la terminología convencional de la sección 8.3, implican dos gases. En su mayoría, estas zonas se presentan con presiones muy altas y densidades similares a las de líquidos; sin embargo, *n*-butano-helio muestra una zona de miscibilidad con presiones tan bajas como 40 atm. Véase R. P. Gordon, *J. Chem. Educ.*, **49**, 249 (1972).

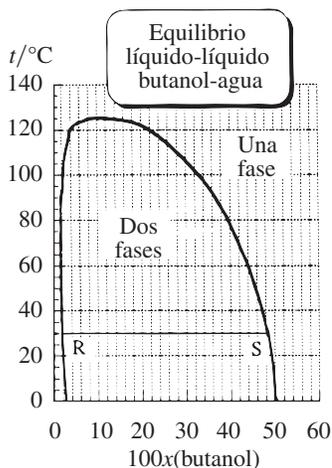
## EJEMPLO 12.5 Composiciones de las fases en la zona de dos fases

La figura 12.18 muestra el diagrama de fases líquido-líquido de agua (A) más 1-butanol (B) a la presión de vapor del sistema. Determine el número de moles de cada sustancia en cada fase si 4.0 moles de A y 1.0 mol de B se agitan a 30°C.

(continúa)

### Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes



**Figura 12.18**

Diagrama de fases líquido-líquido de butanol-agua a 1 atm.

La  $x_B$  total es  $(1.0 \text{ mol})/(5.0 \text{ moles}) = 0.20$ . A  $30^\circ\text{C}$ , el punto  $x_B = 0.20$  yace en la región de dos fases. Se traza una línea de unión a  $30^\circ\text{C}$  a través del ancho de la zona de dos fases y se obtiene la línea RS. Considere que  $\alpha$  y  $\beta$  denotan las fases presentes. El punto R se ubica en  $x_B^\alpha = 0.02$ , y el punto S, en  $x_B^\beta = 0.48$ . Se tiene

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta$$

$$1.0 \text{ mol} = 0.02n^\alpha + 0.48(5.0 - n^\alpha)$$

$$n^\alpha = 3.04 \text{ mol}, \quad n^\beta = 5.00 \text{ mol} - 3.04 \text{ mol} = 1.96 \text{ mol}$$

$$n_B^\alpha = x_B^\alpha n^\alpha = 0.02(3.04 \text{ mol}) = 0.06 \text{ mol}, \quad n_B^\beta = 0.48(1.96 \text{ mol}) = 0.94 \text{ mol}$$

$$n_A^\alpha = n^\alpha - n_B^\alpha = 3.04 \text{ mol} - 0.06 \text{ mol} = 2.98 \text{ mol}$$

$$n_A^\beta = n^\beta - n_B^\beta = (4.0 - 2.98) \text{ mol} = 1.02 \text{ mol}$$

Otra manera es recurrir a la regla de la palanca.

### Ejercicio

Resuelva este problema con la regla de la palanca.

### Ejercicio

Repita este ejemplo con 3.0 moles de A y 1.0 mol de B agitados a  $90^\circ\text{C}$ . (Respuesta:  $n_A^\alpha = 1.3 \text{ mol}$ ,  $n_B^\alpha = 0.026 \text{ mol}$ ,  $n_A^\beta = 1.7 \text{ mol}$ ,  $n_B^\beta = 0.98 \text{ mol}$ .)

### Coefficientes de reparto

Suponga que los solventes A y B son parcialmente miscibles en temperatura  $T$  y forman las fases  $\alpha$  (una solución diluida de B en el solvente A) y  $\beta$  (una solución diluida de A en B) cuando se agitan a  $T$ . Si se añade soluto  $i$  al sistema, se distribuirá entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  a modo de satisfacer  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ . Con la escala de concentración, se tiene [ecuación (10.31)]

$$\mu_{c,i}^{\alpha,\alpha} + RT \ln (\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / c^\circ) = \mu_{c,i}^{\alpha,\beta} + RT \ln (\gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta / c^\circ)$$

$$\ln (\gamma_{c,i}^\alpha c_i^\alpha / \gamma_{c,i}^\beta c_i^\beta) = -(\mu_{c,i}^{\alpha,\alpha} - \mu_{c,i}^{\alpha,\beta}) / RT$$

$$K_{AB,i} \equiv \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{\gamma_{c,i}^\beta}{\gamma_{c,i}^\alpha} \exp[-(\mu_{c,i}^{\alpha,\alpha} - \mu_{c,i}^{\alpha,\beta}) / RT] \quad (12.45)$$

La cantidad  $K_{AB,i} \equiv c_i^\alpha / c_i^\beta$  es el **coeficiente de reparto** (o **coeficiente de distribución**) para el soluto  $i$  en los solventes A y B. (Recuerde las extracciones con el embudo de decantación en el laboratorio de química orgánica.)  $K_{AB,i}$  no es exactamente igual al cociente de solubilidades de  $i$  en A y B porque las fases  $\alpha$  y  $\beta$  no son A pura y B pura. La exponencial en (12.45) es una función de  $T$  y, débilmente, una función de  $P$ . La ecuación que precede a (12.45) es la relación  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  para la "reacción"  $i(\beta) \rightarrow i(\alpha)$ .

Conforme varían las cantidades de  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , cambia el cociente de coeficientes de actividad en (12.45), así como las concentraciones de B en la fase  $\alpha$  y A en la fase  $\beta$  (véase la sección 12.12). Por tanto,  $K_{AB,i}$  depende de cuánto  $i$  se agregue al sistema y no es una verdadera constante con  $T$  y  $P$  fijas, a menos que  $\alpha$  y  $\beta$  sean soluciones diluidas ideales. El valor de  $K_{AB,i}$  tabulado en la bibliografía es el valor correspondiente a una solución muy diluida de  $i$  en  $\alpha$  y  $\beta$ , donde los coeficientes de actividad son muy cercanos a 1 y las composiciones de fases  $\alpha$  y  $\beta$  son muy cercanas a lo que serían en ausencia del soluto  $i$ .

El **coeficiente de reparto de octanol/agua**  $K_{oa}$  de un soluto entre las fases formadas por 1-octanol y agua es  $c^{\text{oct}} / c^{\text{agua}}$ , donde oct indica la fase rica en octanol.  $K_{oa}$  se usa mucho en estudios farmacéuticos y ambientales como medida del soluto que se distribuye entre una fase orgánica y una fase acuosa. El diagrama de fase líquido-líquido de octanol-agua se asemeja a la figura 12.18; a  $25^\circ\text{C}$ , las fases en equilibrio tienen  $x_{\text{octanol}}^\alpha = 0.793$  y  $x_{\text{H}_2\text{O}}^\beta = 0.993$ .

Un fármaco con un  $K_{oa}$  demasiado alto tiende a acumularse en el tejido adiposo del cuerpo y quizá no llegue al blanco propuesto. Un fármaco con un  $K_{oa}$  demasiado bajo no atravesará con facilidad las membranas celulares (que son de tipo lípido).

Los peces que habitan en aguas contaminadas pueden tener concentraciones de un contaminante, como DDT, de miles de veces la concentración en el agua debido a la alta solubilidad del contaminante en el tejido graso del pez. El *factor de bioconcentración* FBC se define mediante el cociente de concentraciones de equilibrio:  $FBC \equiv c_{\text{organismo}}/c_{\text{agua}}$ . La medida de un FBC (variable según la especie de pez) es tardada y costosa (30 000 dólares); el FBC de un componente orgánico con baja polaridad se estima a grandes rasgos a partir de  $K_{oa}$  con  $\log_{10} FBC \approx \log_{10} K_{oa} - 1.32$  si  $1.5 < \log K_{oa} < 6.5$  [D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 274 (1982); hay mejores ecuaciones en W. M. Meylan *et al.*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 664 (1999); para una revisión de FBC, véase J. A. Arnot y F. Gobas, *Environ. Rev.*, **14**, 257 (2006)]. Los valores altos de  $K_{oa}$  también se relacionan con altos valores de absorción preferencial de contaminantes orgánicos en el suelo. Las principales sustancias en el suelo que absorben contaminantes orgánicos son mezclas de compuestos orgánicos.

## 12.8 EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Ahora se verán diagramas binarios sólido-líquido. El efecto de la presión en sólidos y líquidos es ligero, y, a menos que haya interés en fenómenos de alta presión, se mantiene  $P$  fija a 1 atm y se examina el diagrama de fase sólido-líquido  $T$ - $x_B$ .

### Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida

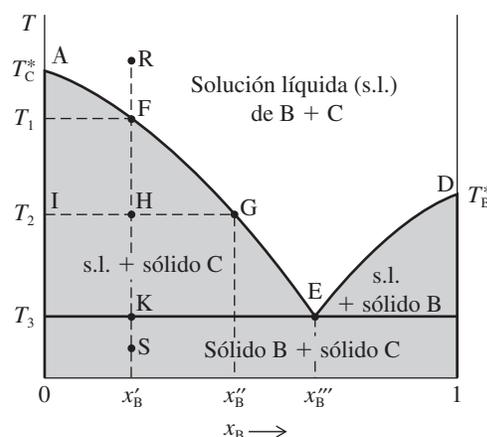
Sean las sustancias B y C miscibles en todas proporciones en la fase líquida y por completo inmiscibles en la fase sólida. Al mezclar cualesquiera cantidades de los líquidos B y C se producirá un sistema de una fase que es una solución de B más C. Como los sólidos B y C son por completo insolubles entre sí, el enfriamiento de una solución líquida de B y C provoca que ya sea B pura o C pura se congelan fuera de la solución.

La apariencia típica de un diagrama de fase sólido-líquido para este caso se muestra en la figura 12.19.  $T_B^*$  y  $T_C^*$  son los puntos de congelación de B pura y C pura.

El origen de las regiones en este diagrama es como sigue. En el límite de baja temperatura, se tiene una mezcla de dos fases de B sólida pura más C sólida pura, pues los sólidos son inmiscibles. En el límite de  $T$  alta se tiene una solución líquida de una fase de B más C, pues los líquidos son miscibles. Considere ahora enfriar una solución líquida de B y C que tiene  $x_B^I$  cercano a 1 (el lado derecho del diagrama). A la larga, se alcanza una temperatura donde el solvente B empieza a congelarse, lo que produce una región de dos fases con el sólido B en equilibrio con una solución líquida de B y C. La curva DE da entonces el descenso del punto de congelación de B debido al soluto C. De igual modo, si se enfría una solución líquida de B más C que tiene  $x_B^I$  cercano a 0 (el lado izquierdo del diagrama), a la larga se congelará C pura y AFGE es la curva de descenso del punto de congelación de C debido al soluto B. Si se enfría la mezcla de dos fases de la solución más cualquier sólido, la solución a la larga se congelará por completo, para dar una mezcla de B sólida y C sólida.

Las dos curvas del punto de congelación se intersectan en el punto E. Para una solución con  $x_B^I$  a la izquierda de E, el sólido C se congelará cuando  $T$  se reduzca. Para  $x_B^I$  a la derecha de E, se congelará el sólido B. Con los valores de  $T$  y  $x_B^I$  correspondientes al punto E, los potenciales químicos de B y C en la solución son iguales a los potenciales químicos de los sólidos puros B y C, respectivamente, y tanto B como C se congelan cuando se enfría una solución con la composición eutéctica  $x_B^{III}$ . El punto E es el **punto eutéctico** (del griego *eutektos*, “que se funde con facilidad”).

La porción de la línea DE con  $x_B$  muy cercano a 1 se calcula a partir de la ecuación de la solución diluida ideal (12.14) con A y B sustituidas por B y C, respectivamente. De igual modo, la porción de la línea AFGE con  $x_B$  muy cercano a 0 (y en consecuencia  $x_C$  muy cercano a 1) se calcula a partir de (12.14) con A y B sustituidas por C y B, respectivamente. Lejos de los extremos de estas líneas se aplica la ecuación (12.7) con A sustituida por B o C. Es difícil usar esta ecuación exacta para encontrar el punto de congelación  $T_f$  como función de  $x_B$  o  $x_C$ . Para obtener una idea aproximada de la forma de las curvas DE y AE, se ignora la dependencia de la



**Figura 12.19**

Diagrama de fase sólido-líquido para miscibilidad líquida completa e inmiscibilidad sólida.  $P$  se mantiene constante.

temperatura de  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,B}}$  y  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,C}}$ ; y se aproxima  $\gamma_{\text{B}}$  y  $\gamma_{\text{C}}$  como 1 sobre el intervalo completo de la composición de la solución (esta aproximación de solución ideal suele ser muy deficiente). Así, la ecuación muy aproximada para DE es

$$R \ln x_{\text{B}} \approx \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,B}} \left( \frac{1}{T_{\text{B}}^*} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{para DE} \quad (12.46)$$

La ecuación aproximada para AE se obtiene al sustituir B por C en (12.46).

Suponga que se empieza en el punto R en la figura 12.19 e isobáricamente se enfría una solución líquida de B y C con composición  $x_{\text{B}}^{\text{I}}$ . La composición total del sistema cerrado permanece constante en  $x_{\text{B}}^{\text{I}}$ , y se procede de manera vertical hacia abajo a partir de R. Cuando  $T$  alcanza  $T_1$ , el sólido C empieza a congelarse. Conforme C se congela,  $x_{\text{B}}^{\text{I}}$  aumenta y (como B es el soluto aquí) el punto de congelación disminuye aún más. Por tanto, para congelar más solvente (C) se debe reducir más la temperatura. En una temperatura típica  $T_2$  hay un equilibrio entre una solución cuya composición está dada por el punto G como  $x_{\text{B}}^{\text{II}}$  y el sólido C, cuya composición está dada por el punto I como  $x_{\text{B}} = 0$ . Como es usual, los puntos en los extremos de la línea de unión (GHI) dan las composiciones de las dos fases en equilibrio. La regla de la palanca produce  $n_{\text{C}}^{\text{s}} \overline{\text{HI}} = (n_{\text{B}}^{\text{l}} + n_{\text{C}}^{\text{l}}) \overline{\text{HG}}$ , donde  $n_{\text{C}}^{\text{s}}$  es el número de moles del sólido C en equilibrio con una solución de  $n_{\text{B}}^{\text{l}}$  moles de B más  $n_{\text{C}}^{\text{l}}$  moles de C. En el punto F, la regla de la palanca da  $n_{\text{C}}^{\text{s}} = 0$ . Cuando  $T$  disminuye a lo largo de la línea FHK, la distancia horizontal a la línea AFGE aumenta, lo que indica un incremento en  $n_{\text{C}}^{\text{s}}$ .

Conforme  $T$  se reduce más, se alcanza por fin la **temperatura eutéctica**  $T_3$  en el punto K. Aquí, la solución tiene composición  $x_{\text{B}}^{\text{III}}$  (punto E), y ahora tanto el sólido C como el sólido B se congelan, pues ambos sólidos se congelan cuando se enfría una solución con composición eutéctica. Las cantidades relativas de B y C que se congelan en E corresponden a la composición eutéctica  $x_{\text{B}}^{\text{III}}$ , y la solución restante completa se congela en  $T_3$  sin cambio adicional en la composición. En K, tres fases están en equilibrio (solución, sólido B y sólido C), de modo que no se aplica la regla de la palanca (12.41). Con tres fases, se tiene  $f = 2 - 3 + 2 = 1$  grados de libertad; este grado de libertad se eliminó por la especificación de que  $P$  está fija en 1 atm. En consecuencia, no hay grados de libertad para el sistema de tres fases, y la temperatura debe permanecer constante en  $T_3$  hasta que la solución se congele y el número de fases se reduzca a 2. Debajo de  $T_3$ , simplemente se está enfriando una mezcla de B más el sólido C. Los puntos de los extremos de una línea de unión horizontal trazada a través del punto S yacen en  $x_{\text{B}} = 0$  y  $x_{\text{B}} = 1$ , y son las composiciones de las fases [C(s) puro y B(s) puro] presentes en S.

Si se invierte el proceso y se empieza en el punto S con el sólido B más el sólido C, el primer líquido formado tendrá la composición eutéctica  $x_{\text{B}}^{\text{III}}$ . El sistema permanecerá en el punto K hasta que todo B se haya fundido junto con el suficiente C para dar una solución con composición eutéctica. Entonces el sólido C restante se fundirá sobre el intervalo de temperatura de  $T_3$  a  $T_1$ . (La constancia del punto de fusión es una forma como los químicos orgánicos comprueban la pureza de un compuesto.) Una mezcla sólida que tenga una composición eutéctica se fundirá por completo a una temperatura ( $T_3$ ). Una solución de B y C que tenga una composición eutéctica se congelará del todo a temperatura  $T_3$  para producir una mezcla eutéctica de los sólidos B y C. Sin embargo, una mezcla eutéctica no es un compuesto. El examen microscópico muestra que el sólido eutéctico es una mezcla íntima de cristales de B y cristales de C.

Los sistemas con el diagrama de fases sólido-líquido de la figura 12.19 se denominan *sistemas eutécticos simples*. Algunos ejemplos son Pb–Sb, benceno-naftaleno, Si–Al, KCl–AgCl, Bi–Cd,  $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{CH}_3\text{Cl}$  y cloroforno-anilina.

### Soluciones sólidas

Ciertos pares de sustancias forman soluciones sólidas. En una solución sólida de B y C no hay cristales individuales de B o C. En cambio, las moléculas, átomos o iones se mezclan en el nivel molecular, y la composición de la solución puede variar de manera continua sobre cierto intervalo. Las soluciones sólidas se preparan al condensar un vapor de B más C, o enfriar una solución líquida de B y C. Dos sólidos pueden ser por completo miscibles, parcialmente miscibles o inmiscibles por completo.

En una solución sólida *intersticial*, las moléculas o átomos B (que deben ser pequeños) ocupan intersticios (huecos) en la estructura cristalina de la sustancia C. Por ejemplo, el acero es una solución en la cual los átomos de carbono ocupan intersticios en la estructura cristalina del Fe. En una solución sólida *sustitucional*, las moléculas, átomos o iones de B sustituyen a los de C en posiciones aleatorias de la estructura cristalina. Algunos ejemplos son Cu–Ni,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$  y *p*-diclorobenceno–*p*-dibromobenceno. Los sólidos sustitucionales se forman por sustancias con átomos, moléculas o iones de tamaño y estructura semejantes.

El análisis de los óxidos o sulfuros de los metales de transición muestra una violación aparente de la ley de las proporciones definidas. Por ejemplo, ZnO suele tener un cociente molar Zn/O un poco mayor que 1. La explicación es que el “óxido de zinc” es en realidad una solución sólida intersticial de Zn en ZnO.

### Miscibilidad de fase líquida y miscibilidad de fase sólida

Algunos pares de sustancias son por completo miscibles en estado sólido, por ejemplo, Cu–Ni, Sb–Bi, Pd–Ni,  $\text{KNO}_3$ – $\text{NaNO}_3$  y *d*-carvoxima–*l*-carvoxima. Con miscibilidad completa tanto en la fase líquida como en la sólida, el diagrama de fases binario  $T$ - $x_B$  puede verse como la figura 12.20, que corresponde a Cu–Ni.

Si se enfría un fundido de Cu y Ni con cualquier composición, empieza a congelarse una solución sólida. Esta solución sólida es más rica en Ni que la líquida. Cuando el sistema de dos fases del sólido más el fundido se enfría aún más, la fracción molar de Ni disminuye tanto en la solución sólida como en el fundido líquido. Al final, se forma una solución sólida que tiene la misma composición que el fundido líquido con el que se empezó.

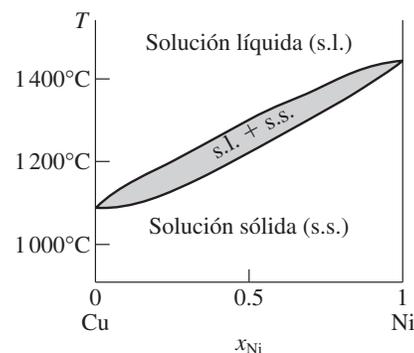
Advierta que el punto de congelación de Cu se *eleva* por la presencia de una pequeña cantidad de Ni. Al examinar el descenso del punto de congelación en la sección 12.3 se supuso inmiscibilidad de la fase sólida, por lo que sólo se congela el solvente sólido puro. Cuando los sólidos son miscibles, el punto de congelación del componente de fusión inferior puede elevarse mediante la presencia del segundo componente. Una situación análoga es la elevación del punto de ebullición. Cuando el soluto es no volátil, se eleva el punto de ebullición del solvente. Sin embargo, si el soluto es más volátil que el solvente, el punto de ebullición del solvente quizá descienda. Observe la semejanza entre los diagramas  $T$ - $x_B$  sólido-líquido en las figuras 12.20 y 12.21a), y los diagramas  $T$ - $x_B$  líquido-vapor en las figuras 12.12 y 12.14b), respectivamente.

Cuando los dos sólidos miscibles forman una solución sólida ideal aproximada, el diagrama de fases sólido-líquido se asemeja a la figura 12.20. Sin embargo, cuando hay grandes desviaciones de la idealidad, es posible que el diagrama de fase sólido-líquido muestre un mínimo o un máximo. La figura 12.21a) para Cu–Au muestra un mínimo. La figura 12.21b) para los isómeros ópticos de *d*-carvoxima–*l*-carvoxima ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOH}$ ) presenta un máximo. Aquí, el punto de congelación de cada compuesto se eleva por la presencia del otro. La fuerte desviación de la idealidad indica que, en estado sólido, las moléculas de *d*-carvoxima prefieren asociarse con moléculas de *l*-carvoxima y no con las de su propio tipo.

### Miscibilidad en fase líquida y miscibilidad parcial en fase sólida

Cuando B y C son por completo miscibles en la fase líquida y miscibles de manera parcial en la fase sólida, el diagrama  $T$ - $x_B$  se ve como el de la figura 12.22, que corresponde a Cu–Ag.

Si se enfría un fundido líquido (solución) de Cu y Ag con  $x_{\text{Cu}} = 0.2$ , en el punto S una fase sólida (denominada fase  $\alpha$ ), que es una solución saturada de Cu en Ag, empieza a separarse. La composición inicial de esta solución sólida está dada por el punto Y en el extremo de la línea de unión SY. Conforme se enfría más la mezcla de dos fases de la solución líquida más la solución sólida, se incrementa el porcentaje de Cu en la solución sólida que está en equilibrio con el fundido. En el punto U, el fundido tiene la composición eutéctica, y las dos fases sólidas ahora se congelan —la fase  $\alpha$  (Ag sólida saturada con Cu) y la fase  $\beta$  (Cu sólido saturado con Ag)—. El examen del sólido en V mostrará grandes cristales de la fase  $\alpha$  (los cuales se forman antes de que se alcance el punto U) y cristales diminutos de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  (los cuales se forman en U).



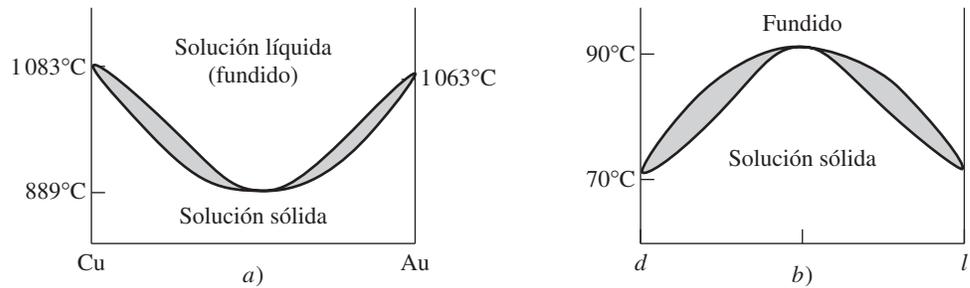
**Figura 12.20**

Diagrama de fase sólido-líquido de Cu–Ni a 1 atm.

## Capítulo 12

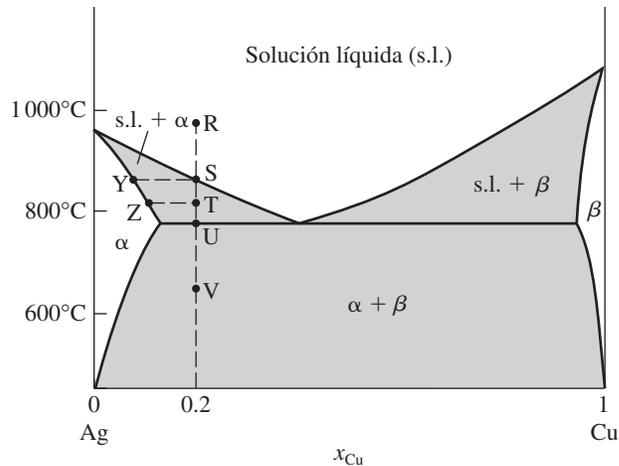
Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

## Figura 12.21

Diagramas de fases  $T$ - $x_B$  sólido-líquido a 1 atm para a) Cu–Au; b) *d*-carvoxima-*l*-carvoxima.

## Figura 12.22

Diagrama de fase sólido-líquido para Cu–Ag a 1 atm.



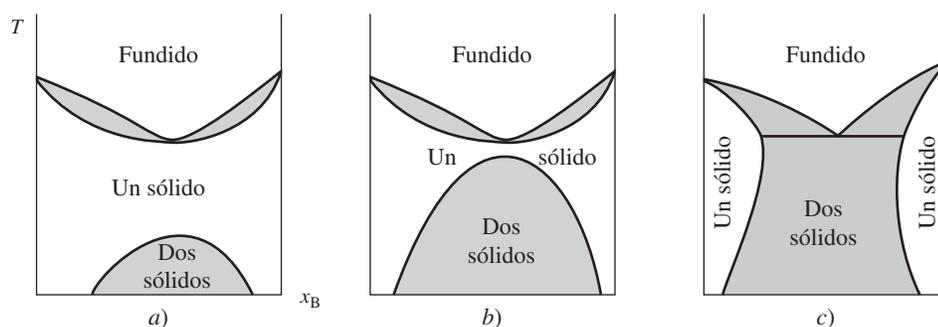
Una complicación es que la difusión de moléculas, átomos e iones a través de sólidos es muy lenta, y es muy tardado alcanzar el equilibrio en una fase sólida. En el punto T, el sólido en equilibrio con el fundido tiene una composición dada por el punto Z, en tanto que el primer sólido congelado tiene una composición dada por Y. Puede ser necesario mantener el sistema en el punto T durante un largo tiempo antes de que la fase sólida se vuelva homogénea por completo con composición Z.

La velocidad de difusión en sólidos depende de la temperatura. En temperaturas elevadas no muy por debajo de los puntos de fusión de los sólidos, la difusión de estado sólido suele ser lo bastante rápida para alcanzar el equilibrio en unos cuantos días. A temperatura ambiente, la difusión es tan lenta que quizá pasen muchos años para alcanzar el equilibrio en un sólido. En Wright Park, Manhattan, se encuentra la escultura *3000 A.D.*, de Terry Fugate-Wilcox. Esta obra de arte es una torre de 36 pies de altura compuesta por bloques alternados de aluminio y magnesio unidos. Se supone que para el año 3000, la difusión de estado sólido habrá transformado la escultura en una aleación homogénea de los dos metales.

La región de dos fases marcada como  $\alpha + \beta$  en la figura 12.22 es una zona de miscibilidad (sección 12.7). Las regiones de dos fases  $\alpha +$  solución líquida y  $\beta +$  solución líquida conforman una **zona de transición de fase**. Las zonas de dos fases en las figuras 12.10 y 12.20 ilustran el tipo más sencillo de zona de transición de fase. Las figuras 12.22 y 12.14b) muestran una zona de transición de fase con un mínimo cada una. La figura 12.22 ilustra la intersección de una zona de miscibilidad con una zona de transición de fase que tiene un mínimo. La figura 12.23 muestra cómo es posible imaginar un diagrama de fases como el de la figura 12.22 que surge como un enfoque de zona de miscibilidad de fases sólida y a la larga interseca una zona de transición de fase sólido-líquido que tiene un mínimo. El diagrama de fase condensada de Ni–Au se asemeja a la figura 12.23b).

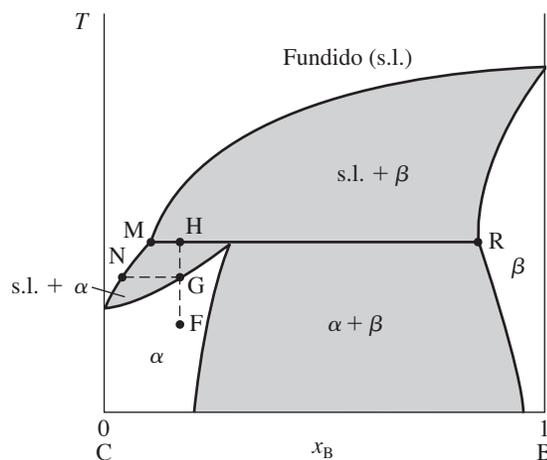
Ciertos diagramas de fase sólido-líquido resultan de la intersección de una zona de miscibilidad de fase sólida con una zona de transición de fase sólido-líquido, como la de la figura 12.20. Esto da un diagrama de fase como el de la figura 12.24. La fase  $\alpha$  es una solución sólida de B en la estructura cristalina C; la fase  $\beta$  es una solución sólida de C en B. Si se calienta el sólido  $\alpha$  de composición F, se empieza a fundir en el punto G, para formar una mezcla de dos fases de  $\alpha$  y solución líquida de composición inicial N. Sin embargo, cuando se alcanza el punto H, la porción restante de la fase  $\alpha$  “se funde” para formar líquido de composición M más fase

sólida  $\beta$  de composición R;  $\alpha(s) \rightarrow \beta(s) +$  solución líquida. Durante esta transición están presentes las tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y líquido, y el número de grados de libertad es  $f = 2 - 3 + 2 = 1$ ; sin embargo, como  $P$  se mantuvo fija a 1 atm, el sistema tiene 0 grados de libertad, y la transición de  $\alpha$  a  $\beta +$  líquido debe ocurrir en una temperatura fija (denominada *temperatura peritética*). El calentamiento adicional después de la transición en H lleva primero a la zona de dos fases de  $\beta$  más solución líquida y por último a la región de una fase de solución líquida. Una *transición de fase peritética* (por ejemplo, la transición en H) es aquella en la que el calentamiento transforma una fase sólida en una fase líquida más una segunda fase sólida: sólido<sub>1</sub>  $\rightarrow$  líquido + sólido<sub>2</sub>. En cambio, una transición de fase eutéctica tiene un patrón de calentamiento: sólido<sub>1</sub> + sólido<sub>2</sub>  $\rightarrow$  líquido.



**Figura 12.23**

Una zona de miscibilidad en fase sólida se aproxima e interseca en c) una zona de transición de fase sólido-líquido.



**Figura 12.24**

Diagrama de fases sólido-líquido con temperatura peritética.

### Formación de compuestos. Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida

Con mucha frecuencia, las sustancias B y C forman un compuesto sólido que existe en equilibrio con el líquido. La figura 12.25 ilustra el diagrama de fase sólido-líquido para fenol (F) más anilina (A), el cual forma el compuesto  $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$  (FA). La fracción molar de anilina  $x_A$  en la abscisa se calcula al considerar que sólo están presentes la anilina y el fenol (sin ningún compuesto de adición). Aunque el sistema tiene  $c = 3$  (en vez de 2), el número de grados de libertad es invariable por la formación del compuesto, pues ahora se tiene la restricción de equilibrio  $\mu_F + \mu_A = \mu_{FA}$ . Así,  $c - r - a = c_{ind}$  en la ecuación (7.10) es aún 2, y el sistema es binario.

La figura 12.25 se entiende de manera cualitativa si se imagina que consiste en un diagrama eutéctico simple para fenol-FA adyacente a un diagrama eutéctico simple para FA-anilina. La solución líquida en la parte superior del diagrama es una mezcla en equilibrio de F, A y FA. Según la composición de la solución, fenol sólido, FA sólido o anilina sólida, se separarán al enfriarse hasta alcanzar una de las dos temperaturas eutécticas, en cuyo momento se congelará un segundo sólido. Si se enfría una solución con  $x_A = 0.5$ , sólo se separará FA sólido y la solución se congelará por completo a una temperatura (31°C), el punto de fusión de FA. Aunque cada curva de descenso del punto de congelación para F y A empieza con una pendiente distinta de cero, la curva de descenso del punto de congelación de FA tiene pendiente cero en el punto de fusión de FA (la prueba de esto se da en Haase y Schönert, p. 101).

## Capítulo 12

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

Como es usual, la composición de cada fase presente en una zona de dos fases está dada por los puntos terminales de una línea de unión trazada a través del ancho de esa zona. Por ejemplo, una línea de unión (horizontal) trazada en una de las zonas s.l. + FA(s) de la figura 12.25 se extiende desde la línea vertical en  $x(A) = 0.5$  [correspondiente a la fase FA(s)] hasta la línea de la frontera curva entre la zona s.l. + FA(s) y la zona s.l.

Algunos sistemas exhiben formación de varios compuestos. Si se forman  $n$  compuestos, el diagrama de fase sólido-líquido se ve como si consistiera en  $n + 1$  diagramas de fase eutécticos simples adyacentes (en tanto no haya puntos peritéticos; véanse los siguientes dos párrafos). Para un ejemplo, consulte el problema 12.51.

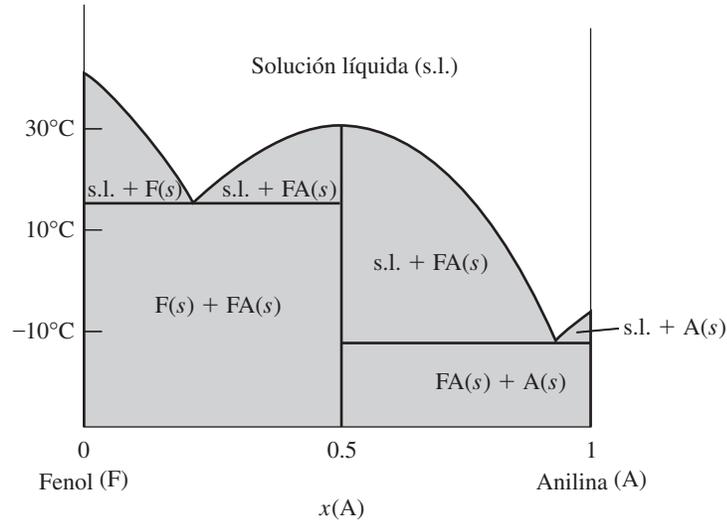


Figura 12.25

Diagrama de fase sólido-líquido de fenol-anilina a 1 atm. Los símbolos F(s), FA(s) y A(s) denotan fenol sólido, compuesto de adición sólido y anilina sólida, respectivamente.

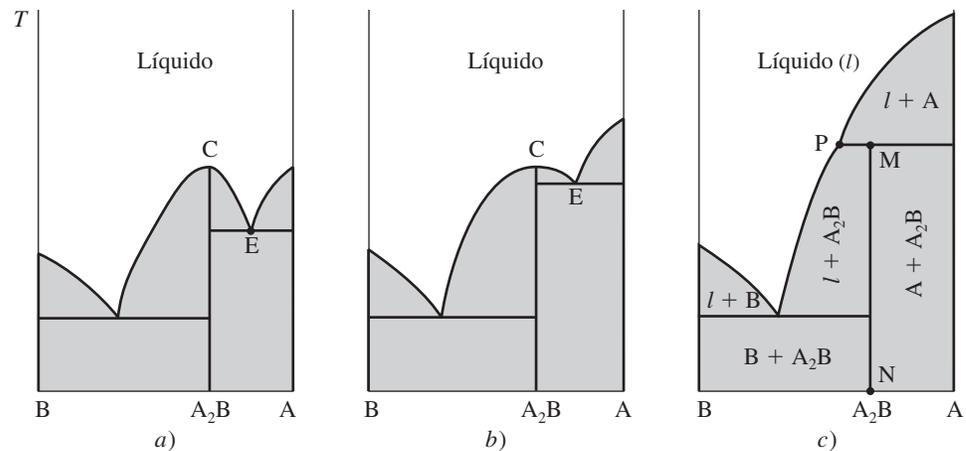


Figura 12.26

Aparición de un punto peritético.

**Formación de compuestos con fusión incongruente. Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida.** La figura 12.26a) muestra un diagrama de fases con formación del compuesto sólido  $A_2B$ . Considere ahora que el punto de fusión de A se incrementa para producir la figura 12.26b). Un aumento más en el punto de fusión de A producirá la figura 12.26c). En la figura 12.26c), la curva del descenso del punto de congelación de A ya no interseca la curva de descenso del punto de congelación del lado derecho de  $A_2B$  [(curva CE en la figura 12.26a) y b)], por lo que se elimina el punto eutéctico entre el compuesto  $A_2B$  y A. En cambio, la intersección en el punto P produce el diagrama de fase de la figura 12.26c). [(El sistema K-Na tiene el diagrama de fase de la figura 12.26c); el compuesto que se forma es  $Na_2K$ .]

La línea MN es el sólido puro  $A_2B$ . Si se calienta el sólido  $A_2B$ , se funde de manera repentina en la temperatura  $T_p$  para dar una solución líquida (cuya composición está dada por el punto P) en equilibrio con el sólido puro A;  $A_2B(s) \rightarrow A(s) + \text{solución}$ . Así, en la fusión ocurre al menos un poco de descomposición del compuesto. Como la solución líquida formada tiene un

valor de  $x_A$  diferente que el compuesto, se dice que el compuesto se fundió *incongruente*. (El compuesto en la figura 12.25 se fundió *congruente* para dar un líquido con la misma  $x_A$  que el compuesto sólido.) El punto P se denomina un *punto peritético*. Cuando se forman varios compuestos existe la posibilidad de más de un punto peritético. En el sistema Cu–La, los compuestos LaCu y LaCu<sub>4</sub> se funden de manera incongruente, y los compuestos LaCu<sub>2</sub> y LaCu<sub>6</sub> se funden de manera congruente.

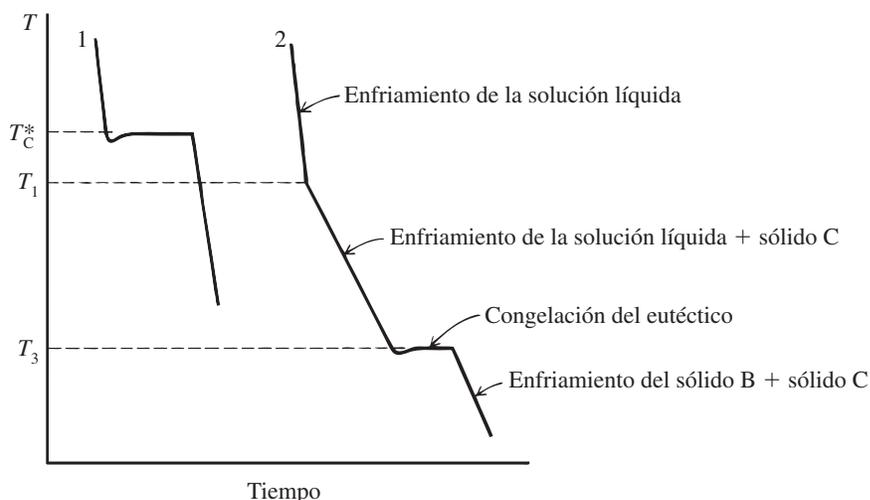
### Métodos experimentales

Una manera de determinar un diagrama de fase sólido-líquido de manera experimental es mediante *análisis térmico*. Aquí, se deja enfriar una solución líquida (fundido) de los dos componentes y se mide la temperatura del sistema como función del tiempo; esto se repite con diversas composiciones de líquido para dar un conjunto de curvas de enfriamiento. La variable de tiempo  $t$  es aproximadamente proporcional a la cantidad de calor  $q$  perdido por el sistema, de manera que la pendiente  $dT/dt$  de la curva de enfriamiento es más o menos proporcional al recíproco de la capacidad calorífica del sistema  $C_p = dq_p/dT$ . En la figura 12.27 se muestran curvas de enfriamiento típicas para el sistema eutéctico simple de la figura 12.19.

Cuando se enfría C puro (curva 1), la temperatura permanece constante en el punto de congelación  $T_C^*$  mientras se congela la muestra completa. La capacidad calorífica del sistema  $C(s) + C(l)$  a  $T_C^*$  es infinita (sección 7.5). El ligero descenso por debajo del punto de congelación se debe al superenfriamiento. Después de que se congela la muestra, la temperatura desciende cuando el sólido C se enfría. La curva 2 corresponde a una mezcla líquida con la composición del punto R en la figura 12.19. Aquí, cuando el sólido C empieza a congelarse en  $T_1$ , cambia la pendiente de la curva de enfriamiento. Este cambio de pendiente se denomina **ruptura**. La ruptura ocurre porque la capacidad calorífica del sistema  $C(s) + \text{soln. líq.}$  es mayor que la del sistema consistente sólo en la solución líquida, pues mucho del calor removido del primer sistema sirve para convertir líquido C en sólido C más que en disminuir la temperatura del sistema. Cuando el sistema alcanza la temperatura eutéctica  $T_3$ , todo el líquido restante se congela a una temperatura constante y la curva de enfriamiento se vuelve horizontal, para exhibir lo que se llama **parada eutéctica**. Al graficar las temperaturas de las rupturas observadas de la curva de enfriamiento contra  $x_B$ , se generan las curvas de descenso del punto de congelación AE y DE de la figura 12.19.

Otra manera de determinar diagramas de fase es mantener un sistema de composición total conocida a una temperatura fija durante el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Las fases presentes luego se separan y analizan químicamente. Esto se repite con muchas composiciones y temperaturas diferentes para generar el diagrama de fases.

Los equilibrios sólido-líquido se estudian por lo común con el sistema abierto en la atmósfera. La solubilidad del aire en las fases sólida y líquida es por lo general lo bastante pequeña para ignorarla, y la atmósfera actúa sólo como émbolo que proporciona una presión externa constante de 1 atm. La atmósfera no es parte del sistema y por tanto, al aplicarle la regla de fases, no se toma en cuenta la atmósfera como fase ni se incluyen O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> como componentes del sistema. Además, como la presión es fija, el número de grados de libertad se reduce 1.



**Figura 12.27**

Dos curvas de enfriamiento correspondientes a la figura 12.19. La curva 1 se refiere a C puro. La curva 2 representa una solución de B en el solvente C.

## 12.9 ESTRUCTURA DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fase  $P$ - $T$  de un componente (unitario) del capítulo 7 contienen *áreas de una fase* separadas por *líneas de dos fases*; las líneas de dos fases intersecan en *puntos de tres fases* (puntos triples). Una transición de fase (por ejemplo, sólido a líquido) corresponde al movimiento de un área de una fase a otra. Durante la transición, el sistema contiene dos fases en equilibrio, y su estado se representa con un punto sobre una línea de dos fases. En el punto triple coexisten tres fases en equilibrio.

Los diagramas de fase  $T$ - $x_B$  binarios de las secciones 12.6 a 12.8 consisten en *áreas de una fase*, *áreas de dos fases*, *líneas verticales de una fase* y *líneas horizontales de tres fases*.

Las áreas de dos fases son zonas de miscibilidad o zonas de transición de fase. Algunos ejemplos de zonas de miscibilidad son las áreas de dos fases en las figuras 12.16 y 12.17, las regiones  $\alpha + \beta$  en las figuras 12.22 y 12.24, la región sólido B + sólido C de la figura 12.19 y las regiones de la parte inferior izquierda y la parte inferior derecha de la figura 12.25; ejemplos de las zonas de transición de fase son las regiones  $l + v$  en las figuras 12.12 y 12.14b), las regiones s.l. + sólido C y s.l. + sólido B de la figura 12.19, y las regiones s.l. +  $\alpha$  y s.l. +  $\beta$  de la figura 12.22.

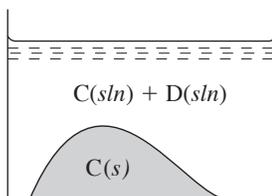
Cuando el sistema consiste en una fase, esta fase es una sustancia pura o una solución. Si la fase es una sustancia pura, tiene un valor fijo de  $x_B$  y por ello corresponde a una línea vertical en el diagrama  $T$ - $x_B$ , por ejemplo, las líneas en  $x_B = 0$  y  $x_B = 1$  en la figura 12.19 y las líneas en  $x_A = 0, 0.5$  y  $1$  en la figura 12.25. Si la fase es una solución (sólida, líquida o gaseosa),  $x_B$  puede variarse de manera continua sobre cierto intervalo, así como temperatura, para obtener un área de una fase. Son ejemplos las regiones líquidas en la parte superior de las figuras 12.19 y 12.20, la región de vapor en la figura 12.12, las regiones sólidas en las partes bajas de las figuras 12.20 y 12.21, y la fase  $\alpha$  y la fase  $\beta$  en la figura 12.22. Una vez más, una línea de una fase vertical corresponde a una sustancia pura; un área de una fase corresponde a una solución.

Cuando un sistema binario tiene tres fases en equilibrio,  $f = C_{\text{ind}} - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ , pero como  $P$  está fija,  $f$  se reduce a 0. Por tanto,  $T$  está fija, y la existencia de tres fases en equilibrio en un sistema binario debe corresponder a una línea horizontal (isoterma) en el diagrama  $T$ - $x_B$ . Son ejemplos las líneas horizontales en las figuras 12.19, 12.22, 12.24 y 12.25.

Las composiciones de las fases en equilibrio en una línea de tres fases están dadas por los dos puntos en los extremos de la línea y el tercer punto que ocurre en la intersección de una línea vertical o líneas de frontera de fase con la línea de tres fases.

Cuando el sistema cruza la frontera entre un área de una fase y un área de dos fases, la curva de enfriamiento muestra una ruptura. La curva de enfriamiento muestra una parada en una línea de tres fases y en la transición de una región de una fase (línea o área) a otra región de una fase (por ejemplo, en los puntos de congelación de sustancias puras como F, A y FA en la figura 12.25).

Cada punto sobre un diagrama de fase representa un estado de equilibrio. La ubicación del punto en el diagrama indica la temperatura, presión y fracciones molares en cada fase. En un sistema de dos fases, la ubicación del punto a lo largo de la línea de unión indica el cociente número total de las moles totales en una fase entre las de la otra.



**Figura 12.28**

Sistema con un sólido puro C en equilibrio con una solución de C + D. Es posible interpretar el sistema como la solubilidad del sólido C en el líquido D o como el descenso del punto de congelación del líquido C debido al D agregado.

## 12.10 SOLUBILIDAD

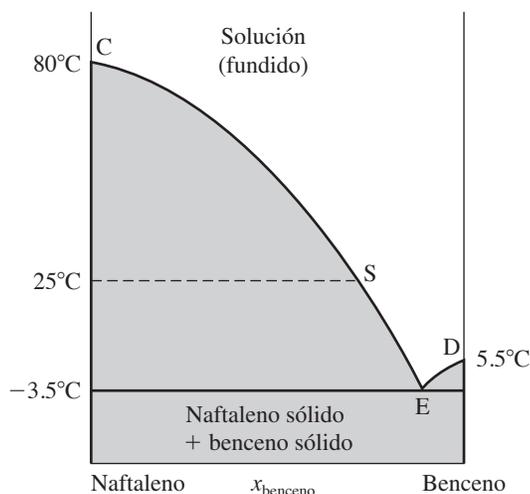
En un equilibrio de solubilidad, se tiene el sólido puro C en equilibrio con una solución líquida saturada de C más D, donde C es el soluto y D el solvente (figura 12.28). En un equilibrio de descenso del punto de congelación, se tiene el sólido puro C en equilibrio con una solución líquida de C más D, donde C es el solvente y D el soluto (figuras 12.28 y 12.3). Como la etiqueta de soluto y solvente es arbitraria, las situaciones del descenso del punto de congelación y de la solubilidad son fundamentalmente las mismas, y es posible aplicar las ideas y ecuaciones del descenso del punto de congelación a la solubilidad con el simple intercambio de las designaciones de soluto y solvente.

Por ejemplo, la figura 12.29 muestra el diagrama de fase de  $T$  contra  $x$  sólido-líquido de dos componentes del sistema benceno (ben) más naftaleno (naf) a 1 atm. La curva CE es la de descenso del punto de congelación del solvente naftaleno (cuyo punto de congelación es  $80^\circ\text{C}$ )

debido al soluto benceno añadido. De otra manera, CE puede interpretarse como la curva de solubilidad del soluto naftaleno en el solvente benceno. Un punto sobre la línea de unión discontinua a 25°C a la izquierda del punto S corresponde a naftaleno sólido en equilibrio con una solución líquida que tiene  $x_{\text{ben}} = 0.7$  y  $x_{\text{naf}} = 0.3$  (punto S). El diagrama muestra que el punto de congelación del naftaleno se reduce de 80°C a 25°C cuando se añade suficiente benceno al naftaleno líquido para reducir  $x_{\text{naf}}$  a 0.3. El diagrama también muestra que la solubilidad del naftaleno sólido en benceno líquido a 25°C y 1 atm es 0.3 moles de naftaleno por 0.7 moles de benceno. Advierta de la curva CE que la solubilidad de naftaleno en benceno tiende a infinito cuando la temperatura de la solución se aproxima al punto de fusión de 80°C del naftaleno. (Los líquidos son por completo miscibles.)

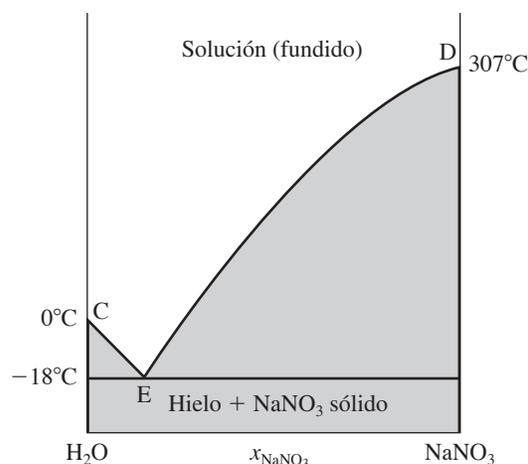
Como la curva de solubilidad CE es la curva de descenso del punto de congelación del naftaleno líquido, en una solución de naftaleno en benceno a 25°C es mejor considerar que el soluto naftaleno está en estado líquido. Advierta también que en la expresión  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$  para el naftaleno en la solución (donde se usa la Convención I),  $\mu_i^\circ = \mu_i^*$  es el potencial químico del naftaleno líquido puro (superenfriado) en la  $T$  y  $P$  de la solución.

¿Qué sucede con la solubilidad de una sal en agua? La figura 12.30 muestra el diagrama  $T-x_A$  para  $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . La figura 12.30 engaña un poco, pues sobre 100°C la presión del sistema no se mantiene constante, sino que se ajusta a la presión de vapor de la solución manteniendo el sistema en un recipiente sellado. Si el sistema se mantuviera abierto a la atmósfera, herviría más allá de 100°C. Como el efecto de la presión en los potenciales químicos de las especies en fases condensadas es ligero, el hecho de que  $P$  varíe en parte del diagrama de fase no tiene grandes consecuencias.



**Figura 12.29**

Diagrama de fase sólido-líquido para benceno-naftaleno a 1 atm.



**Figura 12.30**

Diagrama de fase sólido-líquido para  $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . (No dibujado a escala.)

La curva CE en la figura 12.30 da el descenso del punto de congelación del agua debido al  $\text{NaNO}_3$  agregado. De otra manera, puede interpretarse que CE da la solubilidad de agua sólida en  $\text{NaNO}_3$  líquido superenfriado. Esta segunda interpretación es peculiar, pero muy válida. La curva DE da el descenso del punto de congelación de  $\text{NaNO}_3$  líquido debido al agua añadida. De otro modo, se puede interpretar que DE da la solubilidad del  $\text{NaNO}_3$  sólido en agua en diversas temperaturas. La segunda interpretación resulta más natural, porque por lo común se prepara una solución líquida al agregar  $\text{NaNO}_3$  sólido a agua líquida (en vez de enfriar  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  fundido); además, la curva DE no suele investigarse arriba de 100°C.

Suponga que se empieza con una mezcla en equilibrio de agua líquida y una gran cantidad de hielo a 0°C (punto C en la figura 12.30) en un recipiente aislado térmicamente. Considere que se agrega un poco de  $\text{NaNO}_3$  sólido. El  $\text{NaNO}_3$  se disuelve en el agua líquida y reduce el punto de congelación del agua hasta cierta temperatura  $T_f$  por debajo de 0°C. La solución y el hielo a 0°C ya no están en equilibrio, y el hielo empieza a fundirse. Como el sistema está

encerrado adiabáticamente, su energía interna  $U$  debe permanecer constante y la energía para fundir el hielo debe provenir de la energía cinética de las moléculas del sistema. La disminución de la energía cinética molecular significa que la temperatura del sistema desciende. La temperatura descenderá hasta llegar al punto de congelación  $T_f$  de la solución y alcanzar el equilibrio.

La temperatura más baja alcanzable por la adición de  $\text{NaNO}_3$  a hielo más agua es la temperatura eutéctica  $-18^\circ\text{C}$  (punto E), donde existen en equilibrio hielo,  $\text{NaNO}_3$  sólido y solución acuosa saturada de  $\text{NaNO}_3$ . Tal sistema permanecerá a  $-18^\circ\text{C}$  hasta que el calor que entre en el sistema funda todo el hielo y el sistema se desplace a la región entre la línea eutéctica y DE. Las mezclas eutécticas se usan para proporcionar un baño frío a temperatura constante. En  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ , la temperatura eutéctica es  $-21^\circ\text{C}$ ; en  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  es  $-50^\circ\text{C}$ .

La línea ED en la figura 12.30 muestra que la solubilidad de  $\text{NaNO}_3$  en agua se incrementa de modo continuo con el aumento de temperatura. Este comportamiento es común en sólidos en agua, aunque hay excepciones. Por ejemplo, la solubilidad de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua disminuye con la temperatura creciente para temperaturas de hasta  $160^\circ\text{C}$ . La apariencia del diagrama de fase se considera en el problema 12.54.

## 12.11 CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASE CON COMPUTADORA

La determinación experimental de los diagramas de fase consume tiempo, y los cálculos por computadora ayudan de manera considerable. Para calcular un diagrama de fase, se expresa  $G$  del sistema como la suma de  $G$  de cada fase:  $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha}$  [ecuación (9.23)]. Cada potencial químico se expresa como  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\circ, \alpha} + RT \ln \gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha}$  [ecuación (10.6)]. Se recurre a una combinación de modelos teóricos, datos experimentales y métodos de estimación para proporcionar una expresión a cada coeficiente de actividad como función de la composición de fase, temperatura y presión. Se elige una temperatura, presión y un conjunto inicial de moles y se varían las cantidades  $n_i^{\alpha}$  en cada fase para reducir  $G$  con  $T$  y  $P$  fijas. (Recuerde que la reducción de  $G$  es un método de la solución por computadora de problemas de equilibrio múltiple; sección 11.6.) Después se cambian algunas o todas las cantidades  $T$ ,  $P$  y números de moles y de nuevo se reduce  $G$ . Después de efectuar suficientes cálculos, se grafica el diagrama de fase. El ejemplo 12.6 muestra cómo funciona esto en un caso sencillo.

### EJEMPLO 12.6 Cálculo de un diagrama de fase líquido-líquido

Para una solución de los líquidos D y E a 350 K y 1 bar, el coeficiente de actividad de la Convención I de dilución infinita de D medido resulta  $\gamma_{\text{ID}}^{\infty} = 5.55_3$ . Si se supone que D y E forman una solución simple (problema 10.13) y que  $W$  es independiente de  $T$ , calcule el diagrama de fase líquido-líquido de D y E a 1 bar.

Del problema 10.13,  $RT \ln \gamma_{\text{ID}} = W x_{\text{E}}^2$ . A dilución infinita de D,  $x_{\text{E}} = 1$  y  $W = R(350 \text{ K}) \ln 5.55_3 = R(600 \text{ K})$ . Los dos líquidos pueden ser completa o parcialmente miscibles, según la temperatura. Considere que  $\alpha$  y  $\beta$  denotan las dos fases presentes. Se tiene

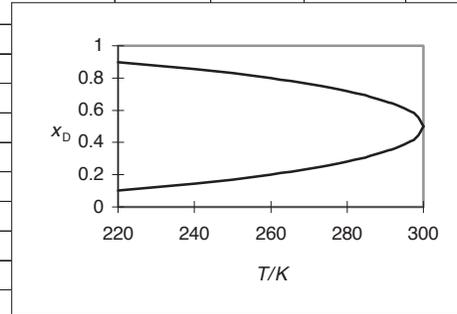
$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} = n_{\text{D}}^{\alpha} \mu_{\text{D}}^{\alpha} + n_{\text{E}}^{\alpha} \mu_{\text{E}}^{\alpha} + n_{\text{D}}^{\beta} \mu_{\text{D}}^{\beta} + n_{\text{E}}^{\beta} \mu_{\text{E}}^{\beta} \quad (12.47)$$

$$\mu_{\text{D}}^{\alpha} = \mu_{\text{D}}^{\ast} + RT \ln \gamma_{\text{ID}}^{\alpha} x_{\text{D}}^{\alpha} = \mu_{\text{D}}^{\ast} + RT \ln x_{\text{D}}^{\alpha} + W(x_{\text{E}}^{\alpha})^2 \quad (12.48)$$

donde se usó una ecuación del problema 10.13 y donde se cumplen ecuaciones similares para los otros tres potenciales químicos.

Se usa el Solver de Excel para variar el número de moles en (12.47), así como para reducir  $G$ . La figura 12.31 muestra la hoja de cálculo terminada. Los tamaños de las fases son irrelevantes y por simplicidad se supuso que el sistema contiene un mol de D y un mol de E. Por tanto, las celdas F2 y F3 contienen las fórmulas  $=1 - \$D\$2$  e  $=1 - \$D\$3$  para  $n_{\text{D}}^{\beta}$  y  $n_{\text{E}}^{\beta}$ . La celda B7 contiene la fórmula en la ecuación (12.48) para  $\mu_{\text{D}}^{\alpha}$ , y D7, F7 y H7 contienen fórmulas similares. La celda B8 contiene la fórmula (12.47). Las fracciones molares se calculan de B6 a E6. Los valores de  $\mu_{\text{D}}^{\ast}$  y  $\mu_{\text{E}}^{\ast}$  son irrelevantes para reducir  $G$  (problema 12.59), y cualesquiera valores pueden colocarse en las celdas H3 y H4. Se empieza por

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	fase		T/K =	300	Rr =	8.3145	W =	4988.7
2	diagrama		nDa =	0.129302	nDb =	0.8707	W/R =	600
3	simple		nEa =	0.129302	nEb =	0.8707	muD* =	500
4	mezcla		na =	0.258604	nb =	1.7414	muE* =	0
5	T	xDa	xDb	xEa	xEb			
6	300	0.5	0.5	0.5	0.5			
7	muDa =	18.223	muEa =	-481.777	muDb =	18.223	muEb =	-481.8
8	G =	-463.6						
9								
10	T	xDa	xDb					
11	220	0.1028	0.89721					
12	240	0.1448	0.85521					
13	260	0.201	0.79896					
14	280	0.2824	0.71757					
15	290	0.344	0.65599					
16	295	0.3889	0.61106					
17	298	0.4295	0.57052					
18	300	0.5	0.5					



**Figura 12.31**

Hoja de cálculo de un diagrama de fases líquido-líquido para líquidos que forman una solución simple.

asignar una temperatura en D1; 220 K fue el primer valor utilizado. El Solver se configura para reducir  $G$  en B8 al variar D2 y D3 ( $n_D^\alpha$  y  $n_E^\alpha$ ) sujeta a las restricciones de que tanto  $n_D^\alpha$  como  $n_E^\alpha$  deben ubicarse entre  $10^{-10}$  y 0.99999999 [esto evita el problema de tomar el logaritmo de cero en (12.48)] y que  $x_D^\alpha \leq x_D^\beta$ . Se introducen valores entre 0 y 1 en D2 y D3 como estimaciones iniciales y se ejecuta el Solver. Tome siempre la estimación inicial de manera que  $n_D^\alpha < n_E^\alpha$ . Después de que Solver encuentra las fracciones molares en equilibrio a 220 K, se usa el Pegado Especial para pegar sólo los valores de las celdas A6, B6 y C6 hasta A11, B11 y C11. Después se incrementa la temperatura en D1 y se usa de nuevo el Solver. Cuando se ejecuta con 300 K o cualquier temperatura por arriba de 300 K, dará el resultado de que  $x_D^\alpha$  y  $x_D^\beta$  son en esencia iguales. Cuando las dos fases tienen la misma composición, de hecho están en una fase, de modo que 300 K es la temperatura crítica de la solución y los líquidos son por completo miscibles arriba de 300 K. El diagrama de fase se grafica de forma más conveniente con  $T$  sobre el eje horizontal, y por ello está rotado  $90^\circ$  comparado con el de la sección 12.7. Elija las celdas A11 a C18 como datos para la gráfica.

### Ejercicio

a) Configure la hoja de cálculo y verifique la figura 12.31. Verifique que, con cada temperatura, la hoja de cálculo muestra  $\mu_D^\alpha = \mu_D^\beta$  en equilibrio. b) Cambie  $W$  a  $(800 \text{ K})R$  y encuentre el nuevo diagrama de fase.

La posibilidad de una temperatura crítica de solución inferior y la relación entre  $W$  y  $T_c$  se exploran en los problemas 12.55 a 12.58.

Algunos programas para calcular diagramas de fase son FactSage ([www.factsage.com](http://www.factsage.com)), Thermo-Calc ([www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com)) y MTDATA ([www.npl.co.uk/mtdata](http://www.npl.co.uk/mtdata)). La revista *CALPHAD* (sigla de cálculo de diagramas de fase) informa sobre investigación en esta área.

A menudo se realiza el cálculo de computadora de un diagrama de fase como trabajo experimental preliminar. El diagrama calculado sugerirá regiones de temperatura y composición que vale la pena investigar de manera detallada. Después de recopilar algunos datos, se introducen en el programa para producir un diagrama mejor calculado.

## 12.12 SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

Un sistema de tres componentes (o *ternario*) tiene  $f = 3 - p + 2 = 5 - p$ . Para  $p = 1$ , hay 4 grados de libertad. Para elaborar una gráfica bidimensional se deben mantener dos variables fijas (en vez de una, como en los sistemas binarios). Se deben mantener fijas tanto  $T$  como  $P$ . Para un

**Capítulo 12**

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

sistema de una fase, las dos variables se tomarán como  $x_A$  y  $x_B$ , las fracciones molares de los componentes A y B. Para sistemas multifase,  $x_A$  y  $x_B$  se tomarán como las fracciones molares *totales* de A y B en el sistema. Una vez fijadas  $x_A$  y  $x_B$ ,  $x_C$  queda fija. Se puede usar una gráfica rectangular con  $x_A$  y  $x_B$  como las variables sobre los dos ejes (problema 12.61). Sin embargo, Gibbs sugirió una gráfica de triángulo equilátero, y se ha vuelto el estándar para los sistemas ternarios.

El sistema de coordenadas triangular se basa en el siguiente teorema. Sea D un punto arbitrario dentro de un triángulo equilátero. Si se trazan perpendiculares desde D hasta los lados del triángulo [(figura 12.32a)], la suma de las longitudes de estas tres líneas es una constante igual a la altura del triángulo  $h$ ;  $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$ ; los aficionados a la geometría plana encontrarán sugerencias para comprobarlo en el problema 12.62. Se toma la altura  $h$  igual a 1 y las longitudes  $\overline{DE}$ ,  $\overline{DF}$  y  $\overline{DG}$  iguales a las fracciones molares de los componentes A, B y C, respectivamente. Si es más conveniente, pueden usarse fracciones en peso.

Así, la distancia perpendicular desde el punto D al lado del triángulo opuesto al vértice A es la fracción molar  $x_A$  del componente A en el punto D. Lo mismo ocurre con los componentes B y C. Cualquier composición total del sistema puede representarse mediante un punto en o sobre el triángulo, y se obtiene la figura 12.32b). En esta figura se trazaron líneas igualmente espaciadas paralelas a cada lado. Sobre una línea paralela al lado BC (opuesto al vértice A), la fracción molar total de A es constante. El punto marcado con el punto más grueso representa 50% molar de C, 25% molar de A y 25% molar de B. A lo largo de la arista AC, el porcentaje presente de B es cero; los puntos sobre AC corresponden al sistema binario A + C. En el vértice A se tiene 100% de A. En este punto, la distancia al vértice A del lado opuesto es un máximo. Advierta que, una vez que se fijan  $x_A$  y  $x_B$ , la ubicación del punto en el triángulo se fija como la intersección de las dos líneas correspondientes a los valores dados de  $x_A$  y  $x_B$ .

**Figura 12.32**

a) Los segmentos  $\overline{DE}$ ,  $\overline{DF}$  y  $\overline{DG}$  son perpendiculares a los lados del triángulo equilátero y dan las fracciones molares de los tres componentes. b) Sistema de coordenadas triangulares empleado en los diagramas de fase ternarios.

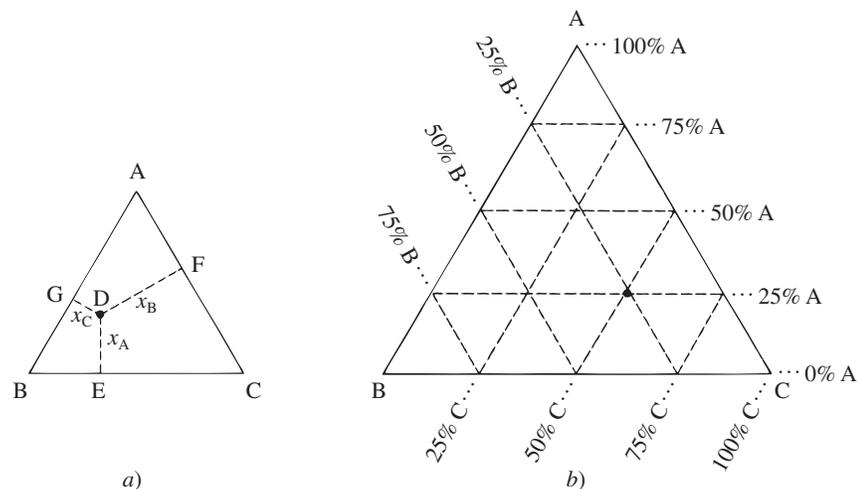
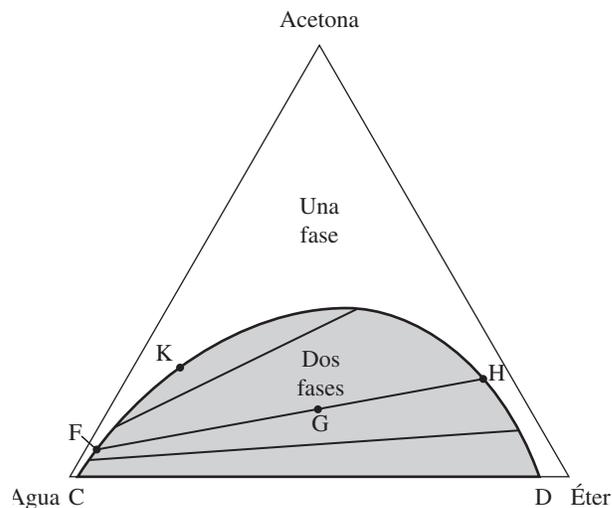
**Figura 12.33**

Diagrama de fases líquido-líquido para agua-acetona-éter a 30°C y 1 atm. Las coordenadas son las fracciones molares.



Sólo se considerará el equilibrio ternario líquido-líquido. Considere el sistema acetona-agua-éter dietílico (“éter”) a 1 atm y 30°C. En estas condiciones, el agua y la acetona son por completo miscibles entre sí, el éter y la acetona son por completo miscibles entre sí, y el agua y el éter son miscibles de manera parcial. La adición de suficiente acetona a una mezcla de dos fases de agua y éter produce una solución de una fase. El diagrama de fase ternario es la figura 12.33.

La región arriba de la curva CFKHD es un área de una fase. Para un punto en la región debajo de esta curva, el sistema consiste en dos fases líquidas en equilibrio. Las líneas en esta región son líneas de unión cuyos puntos terminales dan las composiciones de las dos fases en equilibrio. Para un sistema binario, las líneas de unión sobre un diagrama  $T-x_A$  o  $P-x_A$  son horizontales, pues las dos fases en equilibrio tienen las mismas  $T$  y  $P$ . Sobre un diagrama de fase triangular  $x_A-x_B-x_C$  ternario, es claro que no se requiere que las líneas de unión sean horizontales, y el diagrama de fase está incompleto a menos que se tracen las líneas de unión en las regiones de dos fases. Las ubicaciones de las líneas de unión se determinan mediante análisis químicos de pares de fases en equilibrio. En la figura 12.33, un sistema de composición total G consta de una fase  $\alpha$  rica en agua y deficiente en éter de composición F, y en una fase  $\beta$  rica en éter y deficiente en agua de composición H. La pendiente de la línea de unión FGH muestra que la fase  $\alpha$  tiene una fracción molar de acetona más pequeña que la fase  $\beta$ . El punto K, el punto límite que se aproxima mediante las líneas de unión cuando las dos fases en equilibrio se asemejan cada vez más, se denomina *punto de pliegue* o *punto crítico isotérmico*. A partir de las ubicaciones de F y H, y las densidades de las fases en F y H, se calculan los coeficientes de reparto (12.45) para acetona entre las dos fases en F y H.

¿Qué sucede con la regla de la palanca en sistemas ternarios? Es sencillo comprobar que la deducción de la ecuación (12.39) es válida para *cualquier* sistema de dos fases; el número de componentes y el número de fases (sólido, líquido, gas) son irrelevantes. Al reescribir (12.39) en una forma general se tiene

$$n^\alpha(x_B^\alpha - x_B^\beta) = n^\beta(x_B^\beta - x_B^\alpha) \quad \text{sistema de dos fases} \quad (12.49)$$

donde  $n^\alpha$  y  $n^\beta$  son las moles totales de todas las especies en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , y donde  $x_B^\alpha$ ,  $x_B^\beta$  y  $x_B$  son la fracción molar total de B, la fracción molar de B en la fase  $\alpha$  y la fracción molar de B en la fase  $\beta$ . A partir de (12.49) y con un poco de trigonometría se demuestra (problema 12.65) que  $l^\alpha n^\alpha = l^\beta n^\beta$ , donde  $l^\alpha$  y  $l^\beta$  son las longitudes de las líneas de unión para los puntos que dan las composiciones de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Por ejemplo, en la figura 12.33, esta ecuación se convierte en  $\overline{FG}n_F = \overline{GH}n_H$ , donde  $n_F$  y  $n_H$  son las moles totales en las fases cuyas composiciones están dadas por el punto F y el H, respectivamente. La regla de la palanca se aplica entonces en regiones de dos fases de sistemas ternarios (así como binarios).

## 12.13 RESUMEN

Las cuatro propiedades coligativas, reducción de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición y presión osmótica, son consecuencia de la reducción en el potencial químico del solvente producido por la adición de un soluto. Con las propiedades coligativas se determinan pesos moleculares y coeficientes de actividad. En una solución diluida ideal, el descenso del punto de congelación es proporcional a la molalidad total de los solutos:  $\Delta T_f = -k_f \sum_{i \neq A} m_i$  sólo si se congela el solvente puro. La presión osmótica es en especial útil en la determinación de pesos moleculares de polímeros.

Los diagramas de fase de dos componentes se grafican como  $T$  (o  $P$ ) contra la fracción molar total  $x_B$  de un componente, donde  $P$  (o  $T$ ) se mantiene constante. En un diagrama de fase de dos componentes, las áreas son regiones de una fase o de dos fases, y las líneas horizontales contienen tres fases. Un área de dos fases es una zona de miscibilidad o una zona de transición de fase. En un área de dos fases, las composiciones de las dos fases en equilibrio están dadas por los puntos de los extremos de una línea de unión horizontal que se extiende a través del ancho de la región de dos fases, y la composición total está dada por la ubicación del punto sobre la línea de unión. Se analizaron los siguientes tipos de diagramas de fase: diagramas  $P-x_B$  y  $T-x_B$  líquido-vapor para líquidos completamente miscibles; diagramas  $T-x_B$  líquido-líquido para líquidos parcialmente miscibles; diagramas  $T-x_B$  sólido-líquido con miscibilidad de fase líquida e inmiscibilidad de fase sólida, miscibilidad parcial y miscibilidad, inclusive las complicaciones propias de la formación de compuestos.

Los diagramas de fase de tres componentes se grafican sobre un sistema de coordenadas triangular con  $T$  y  $P$  mantenidas constantes.

**Capítulo 12**

Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

Entre los tipos importantes de cálculos vistos en este capítulo se encuentran:

- Cálculo del descenso del punto de congelación y de la elevación del punto de ebullición a partir de  $\Delta T_f = -k_f m_B$  y  $\Delta T_b = k_b m_B$ .
- Cálculo de pesos moleculares a partir de datos del descenso del punto de congelación.
- Cálculo de la presión osmótica a partir de la ecuación de van't Hoff  $\Pi = c_B RT$  en soluciones diluidas ideales.
- Cálculo de pesos moleculares a partir de datos de presión osmótica con la ecuación de van't Hoff o la de McMillan-Mayer.
- Uso de diagramas de fase (y quizá de la regla de la palanca  $n^{\alpha}l^{\alpha} = n^{\beta}l^{\beta}$ ) para calcular las cantidades de componentes presentes en cada una de las dos fases en equilibrio, dadas las cantidades totales de cada componente presente y la temperatura (o presión).
- Trabajo en hoja de cálculo de un diagrama de fase líquido-líquido binario a partir de un modelo supuesto para los coeficientes de actividad.

**LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS**

Ricci; Dickerson, cap. 6; de Heer, cap. 22; Denbigh, secs. 8.8-8.13; Kirkwood y Oppenheim, sec. 11.7; Haase y Schönert; A. M. Alper (ed.), *Phase Diagrams*, vols. I-V, Academic Press, 1970-1978.

Datos de descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición y presión osmótica: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 2a, pp. 844-974.

Diagramas de fase: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pts. 2a, 2b, 2c, 3; M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2a. ed., McGraw-Hill, 1958; R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, primer suplemento, McGraw-Hill, 1965; E. M. Levin et al. (eds.), *Phase Diagrams for Ceramists*, vols. 1-9, American Ceramic Society, 1964-1992; J. M. Sørensen y W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, pts. 1-3 [vol. V de D. Behrens y R. Eckermann (eds.), *DECHEMA Chemistry Data Series*], DECHEMA, 1979-1980.

**PROBLEMAS****Sección 12.1**

**12.1** ¿Verdadero o falso? a) La adición de soluto con  $T$  y  $P$  constantes a un solvente puro A siempre disminuye  $\mu_A$ . b) La adición de un soluto con  $T$  y  $P$  constantes a una solución que contiene al solvente A siempre disminuye  $\mu_A$ .

**Sección 12.2**

**12.2** ¿Verdadero o falso? a) La adición de un soluto no volátil a un solvente puro con  $T$  constante reduce siempre la presión de vapor. b) La presión de vapor de una solución de A y B en temperatura  $T$  es siempre menor que la presión de vapor de A puro en  $T$ .

**12.3** La presión de vapor de agua a  $110^\circ\text{C}$  es 1 074.6 torr. Calcule la presión de vapor a  $110^\circ\text{C}$  de una solución a 2.00% en peso de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) en agua. Indique cualquier aproximación que realice.

**Sección 12.3**

**12.4** ¿Verdadero o falso? a) La temperatura del sistema permanece constante cuando se congela agua pura con presión constante. b) La temperatura del sistema permanece constante cuando se congela una solución acuosa de sacarosa con presión constante. c) La ecuación  $\Delta T_f = -k_f m_B$  supone que el soluto B es no volátil. d) En una solución con solvente A,  $\mu_A$  debe ser inferior que  $\mu_A$  de A puro en las mismas  $T$  y  $P$  en tanto la solución no esté superenfriada o supersaturada. e)  $\mu_A$  del solvente A en una solución superenfriada es mayor que  $\mu_A$  de A puro en las mismas  $T$  y  $P$ . f) Cuanto más alto el peso molecular de un soluto de no electrolito, tanto más pequeño el descenso del punto de congelación producido por un gramo de ese soluto en 1 000 g de solvente. g) Si un soluto se dimeriza parcialmente en un solvente, el descenso del punto de congelación es menor que si el soluto no se dimerizara. h) Si  $\Delta T_f$  es  $-1.45^\circ\text{C}$ , entonces  $\Delta T_f = -1.45\text{ K}$ .

**12.5** El ciclohexano,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , tiene un punto de fusión estándar de  $6.47^\circ\text{C}$  y el calor de fusión a esta temperatura es de  $31.3\text{ J/g}$ . Encuentre el punto de congelación de una solución de 226 mg de pentano,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , en 16.45 g de ciclohexano. Indique cualquier aproximación que realice.

**12.6** El punto de congelación de una solución de 2.00 g de maltosa en 98.0 g de agua es  $-0.112^\circ\text{C}$ . Estime el peso molecular de la maltosa. Véase en el problema 12.7 un resultado más exacto.

**12.7** Sea  $W$  el porcentaje en peso de maltosa en una solución acuosa. Se observan los siguientes descensos del punto de congelación en soluciones de maltosa(ac):

$W$	3.00	6.00	9.00	12.00
$\Delta T_f/^\circ\text{C}$	-0.169	-0.352	-0.550	-0.765

a) Demuestre que la ecuación  $\Delta T_f = -k_f m_B$  da  $M_B = -k_f m_B / (\Delta T_f w_A)$ , donde  $w_B$  y  $w_A$  son las masas de B y A en la solución. b) Grafique los pesos moleculares calculados contra  $W$  y extrapole a concentración cero para encontrar el verdadero peso molecular.

**12.8** Cuando 1.00 g de urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] se disuelve en 200 g de solvente A, el punto de congelación de A se reduce  $0.250^\circ\text{C}$ . Cuando 1.50 g del no electrolito Y se disuelve en 125 g del mismo solvente A, el punto de congelación de A se reduce  $0.200^\circ\text{C}$ . a) Determine el peso molecular de Y. b) El punto de congelación de A es  $12^\circ\text{C}$ , y su peso molecular es 200. Encuentre  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  de A.

**12.9** Cuando 542 mg del compuesto de no electrolito Z se disuelve en una cierta masa del solvente A, el punto de congelación disminuye 1.65 veces el descenso observado cuando se disuelven 679 mg de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  en la misma masa de A. Encuentre el peso molecular de Z.

**12.10** Al derivar  $\Delta T_f = -k_f m_B$ , se sustituyó  $1/T_f^* T_f$  por  $1/(T_f^*)^2$ . Con la serie de Taylor de  $1/(1-x)$  (8.8) muestre que

$$\frac{1}{T_f^* T_f} = \frac{1}{(T_f^*)^2} \left[ 1 - \frac{\Delta T_f}{T_f^*} + \left( \frac{\Delta T_f}{T_f^*} \right)^2 - \dots \right]$$

donde  $\Delta T_f \equiv T_f - T_f^*$ . Si  $\Delta T_f \ll T_f^*$ , pueden omitirse los términos después del 1 en la serie.

**12.11** Dado  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.66$  kJ/mol para agua a  $100^\circ\text{C}$ , calcule  $k_b$  de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**12.12** El punto de ebullición de  $\text{CHCl}_3$  es  $61.7^\circ\text{C}$ . Para una solución de  $0.402$  g de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) en  $26.6$  g de  $\text{CHCl}_3$ , el punto de ebullición se eleva en  $0.455$  K. Encuentre  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  de  $\text{CHCl}_3$ .

**12.13** a) Con la ecuación (10.107) en el problema 10.31 y (12.16) verifique que, en una solución de un electrolito, la ecuación (12.7) con  $\Delta_{\text{fus}} H_m$  supuesta constante se vuelve

$$\Delta T_f \approx -k_f \phi \nu m_i$$

donde  $m_i$  es la molalidad estequiométrica del electrolito. Advierta la semejanza con (12.17), salvo por la presencia de  $\phi$  para corregir la no idealidad. Por razones históricas, la cantidad  $\phi \nu$  se denomina *factor i de van't Hoff*:  $i \equiv \phi \nu$ . b) El descenso del punto de congelación de una solución acuosa con  $4.00\%$  en peso de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  es  $-0.950^\circ\text{C}$ . Calcule el coeficiente osmótico  $\phi$  en esta solución a  $-1^\circ\text{C}$ .

**12.14** El fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) se dimeriza parcialmente en el solvente bromoformo. Cuando se disuelven  $2.58$  g de fenol en  $100$  g de bromoformo, el punto de congelación del bromoformo se reduce  $2.37^\circ\text{C}$ . El bromoformo puro se congela a  $8.3^\circ\text{C}$  y tiene  $k_f = 14.1^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ . Calcule la constante de equilibrio  $K_m$  para la reacción de dimerización de fenol en bromoformo a  $6^\circ\text{C}$ , suponiendo una solución diluida ideal.

**12.15** Suponga que se disuelven  $6.0$  g de una mezcla de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) y antraceno ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) en  $300$  g de benceno. Cuando se enfría la solución, empieza a congelarse a una temperatura a  $0.70^\circ\text{C}$  por debajo del punto de congelación ( $5.5^\circ\text{C}$ ) de benceno puro. Encuentre la composición de la mezcla, dado que  $k_f$  para el benceno es  $5.1^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ .

**12.16** a) Para una solución de sacarosa acuosa con  $8.000\%$  en peso, calcule el punto de congelación con  $\Delta T_f = -k_f m_B$ . b) El punto de congelación observado de esta solución está  $0.485^\circ\text{C}$  por debajo del punto del agua. Con la ecuación (12.7) y  $\Delta_{\text{fus}} H_m$  supuesto constante calcule  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  en esta solución. c) Con (10.107) en el problema 10.31 y  $\nu = 1$  encuentre el coeficiente osmótico  $\phi$  en esta solución.

## Sección 12.4

**12.17** ¿Verdadero o falso? La presión osmótica es la presión ejercida sobre la membrana semipermeable por las moléculas del soluto.

**12.18** En una solución acuosa de sacarosa de  $0.300$  mol/kg, la molaridad de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  es  $0.282$  mol/dm<sup>3</sup> a  $20^\circ\text{C}$  y  $1$  atm. La densidad del agua es  $0.998$  g/cm<sup>3</sup> a  $20^\circ\text{C}$  y  $1$  atm. a) Estime la presión osmótica de esta solución con la ecuación de van't Hoff. b) La presión osmótica observada de esta solución es  $7.61$  atm. Con la ecuación (12.24) encuentre  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  en esta solución. *Nota:*  $\gamma_A$  en (12.24) está a la presión  $P + \Pi$ , pero la dependencia de la presión de  $\gamma_A$  es pequeña y puede omitirse en este caso.

**12.19** La presión osmótica de una solución acuosa de albúmina sérica bovina con  $\rho_B = 0.0200$  g/cm<sup>3</sup> es  $6.1$  torr a  $0^\circ\text{C}$ . Estime el peso molecular de esta proteína. Explique por qué su respuesta es sólo una estimación.

**12.20** Considere que la cámara izquierda en la figura 12.5 contiene agua pura y la cámara derecha  $1.0$  g de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  más  $100$  g de agua a  $25^\circ\text{C}$ . Estime el peso del líquido en el tubo capilar de la derecha en equilibrio. Suponga que el volumen del líquido en el tubo capilar es insignificante comparado con el de la cámara derecha.

**12.21** Para una muestra de poliaminoácido sintético en agua a  $30^\circ\text{C}$  (densidad  $0.996$  g/cm<sup>3</sup>), las determinaciones de presión osmótica dan los siguientes valores para la diferencia en altura  $\Delta h$  entre los líquidos en los tubos capilares de la figura 12.5:

$\Delta h/\text{cm}$	2.18	3.58	6.13	9.22
$\rho_B/(\text{g}/\text{dm}^3)$	3.71	5.56	8.34	11.12

Convierta las lecturas de altura a presiones y encuentre el peso molecular promedio en número del polímero.

**12.22** Algunas veces una gráfica de solución polimérica  $\Pi/\rho_B$  contra  $\rho_B$  muestra una no linealidad significativa debido a contribuciones no insignificantes del término  $A_3$  en (12.28). En este caso, las teorías y los datos experimentales de las soluciones de polímero indican que  $A_3$  suele aproximarse por medio de  $A_3 \approx \frac{1}{4} M_B A_2^2$ . Con esta aproximación, muestre que (12.28), con términos ignorados después de  $A_3$ , produce  $(\Pi/\rho_B)^{1/2} = (RT/M_B)^{1/2} + \frac{1}{2} A_2 (RT M_B)^{1/2} \rho_B$ . Por tanto, una gráfica de  $(\Pi/\rho_B)^{1/2}$  contra  $\rho_B$  es lineal con ordenada al origen  $(RT/M_B)^{1/2}$  en  $\rho_B = 0$ . Cuando la curva de  $\Pi/\rho_B$  contra  $\rho_B$  es no lineal, se obtiene un peso molecular más exacto de una curva  $(\Pi/\rho_B)^{1/2}$  contra  $\rho_B$ .

**12.23** a) La presión osmótica de sangre humana es  $7$  atm a  $37^\circ\text{C}$ . Suponga que  $\text{NaCl}$  forma soluciones diluidas ideales en agua y estime con (12.31) la molaridad de una solución salina ( $\text{NaCl}$ ) que es isotónica para sangre a  $37^\circ\text{C}$ . Compare con el valor de  $0.15$  mol/dm<sup>3</sup> utilizado actualmente en inyecciones intravenosas. b) Las principales molalidades de soluto (en mol/kg) en agua de mar son  $\text{NaCl}$ ,  $0.460$ ;  $\text{MgCl}_2$ ,  $0.034$ ;  $\text{MgSO}_4$ ,  $0.019$ ;  $\text{CaSO}_4$ ,  $0.009$ . Suponga que el agua de mar es una solución diluida ideal, ignore el apareamiento iónico y estime la presión osmótica de agua de mar a  $20^\circ\text{C}$ .

**12.24** El aire seco en el nivel del mar tiene la siguiente composición por fracciones molares:  $78\%$  de  $\text{N}_2$ ,  $21\%$  de  $\text{O}_2$  y  $1\%$  de  $\text{Ar}$ . Calcule el peso molecular promedio en número del aire.

**12.25** Con (12.24) y (10.107) en el problema 10.31 demuestre que en una solución de electrolito la presión osmótica está dada por

$$\Pi = \phi RT \nu n_i / n_A V_{m,A}^*$$

donde  $\phi$  es para la solución a  $P + \Pi$ . La comparación con la ecuación (12.26) explica el nombre (práctico) de coeficiente osmótico para  $\phi$ .

**12.26** a) La solución 1 contiene solvente A a la fracción molar  $x_{A,1}$  más soluto B. La solución 2 contiene A a la fracción molar  $x_{A,2}$  (donde  $x_{A,2} < x_{A,1}$ ) más B. Una membrana permeable sólo para la especie A separa las dos soluciones. Las soluciones se suponen diluidas ideales. Demuestre que, para alcanzar el equilibrio, debe aplicarse una presión osmótica

$$\Pi = RT(x_{B,2} - x_{B,1})/V_{m,A}^* \quad \text{solns. dil. ideal}$$

a la solución 2. Verifique que esta ecuación se reduce a (12.25) cuando la solución 1 es solvente puro. b) Suponga que una solución de sacarosa acuosa de  $0.100$  mol/kg se separa de una solución de sacarosa acuosa de  $0.0200$  mol/kg mediante una membrana permeable sólo a agua. Determine el valor de  $\Pi$  necesario para alcanzar el equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ .

**12.27** Emplee (4.11) con  $dT = 0$ ,  $dw = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta$  y  $dA = dA^\alpha + dA^\beta$  sustituya (4.77) con  $T$  constante para  $dA^\alpha$  y para

$dA^\beta$  con el fin de demostrar que la condición de equilibrio de fases  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  se cumple incluso cuando  $P^\alpha \neq P^\beta$ .

## Sección 12.5

**12.28** ¿Cuál es el número máximo de fases que pueden coexistir en un sistema binario?

## Sección 12.6

**12.29** Para el diagrama de fase líquido-vapor de la figura 12.12, suponga que se sabe que el sistema está a la temperatura  $T_1$  y a la presión del diagrama, y que están presentes tanto la fase líquida como la de vapor. *a)* ¿Se pueden encontrar las fracciones molares en la fase líquida y en la fase de vapor? Si la respuesta es afirmativa, determine estas cantidades. *b)* ¿Se puede encontrar la fracción molar total? Si la respuesta es sí, encuéntrela.

**12.30** A partir de los datos en la tabla 10.1, grafique los diagramas de fase  $P$ - $x_B$  líquido-vapor de acetona-clorofórmico a 35°C.

**12.31** Para el sistema de la figura 12.12, suponga que una solución líquida con fracción molar B de 0.30 se destila a la presión del diagrama mediante una columna con una eficiencia de dos platos teóricos. Proporcione la composición de la primera gota de destilado.

**12.32** Para el sistema binario cuyo diagrama de fase a una cierta  $T$  fija es la figura 12.10, *a)* encuentre la composición del vapor en equilibrio con líquido cuya composición es  $x_B = 0.720$ ; *b)* encuentre las fracciones molares en cada fase si la presión del sistema es  $P_D$  y la fracción molar B total del sistema es  $x_{B,2}$ . Suponga que las escalas en la figura 12.10 son lineales.

**12.33** Si el sistema de la figura 12.12 está a una temperatura  $T_1$  y contiene 2.00 moles de B y es por completo vapor, dé una desigualdad que el número de las moles de C presentes debe satisfacer.

**12.34** Si el sistema de la figura 12.12 está a temperatura  $T_1$  y contiene 4.00 moles de B y 3.00 moles de C, encuentre el número de las moles de B y C presentes en cada fase.

**12.35** El benceno (ben) y el tolueno (tol) forman soluciones casi ideales. Las presiones de vapor a 20°C son  $P_{\text{ben}}^* = 74.7$  torr y  $P_{\text{tol}}^* = 22.3$  torr. Grafique el diagrama de fase líquido-vapor de  $P$  contra  $x_{\text{ben}}$  para soluciones de benceno-tolueno a 20°C.

**12.36** Para el sistema de la figura 12.12, suponga que una solución líquida con fracción molar de B igual a 0.30 se calienta en un sistema cerrado mantenido a la presión constante del diagrama. *a)* Proporcione la composición del primer vapor que se forma. *b)* Dé la composición de la última gota del líquido evaporado. *c)* Dé la composición de cada fase presente cuando se evapora la mitad de los moles del líquido.

## Sección 12.7

**12.37** El profesor Blitzstein pidió a los estudiantes determinar los grados de libertad en la región de dos fases de la figura 12.16. Regina respondió: "Con dos fases, dos componentes, y sin reacciones ni restricciones estequiométricas,  $f$  sería  $2 - 2 + 2 = 2$ , pero la figura 12.16 es sólo una sección transversal del diagrama tridimensional completo y  $P$  está restringida a ser constante en esta sección transversal, de modo que  $f$  es 1". Horacio respondió: "Este asunto de la regla de las fases me confunde un poco. Sólo sé que podemos subir y bajar en la región de dos fases de la figura 12.16 y esto hace que  $T$  varíe, y podemos ir a la izquierda y a la derecha, y eso varía  $x_B$ . Como las dos variables intensivas  $T$  y  $x_B$  pueden variar en esta región,  $f$  debe ser 2". ¿Quién tiene la razón? ¿Qué error cometió el otro estudiante?

**12.38** Con la figura 12.17*b)* encuentre las masas de agua y nicotina presentes en cada fase si 10 g de nicotina y 10 g de agua se mezclan a 80°C y 1 atm.

**12.39** Para cierta mezcla líquida de iguales pesos de agua y nicotina a 80°C, la masa de la fase rica en agua es 20 g. Con la figura 12.17*b)* encuentre la masa del agua y la masa de la nicotina en la fase deficiente en agua.

**12.40** El agua y el fenol son parcialmente miscibles a 50°C. Cuando estos dos líquidos se mezclan a 50°C y 1 atm, en equilibrio una fase es 89% agua en peso y la otra es 37½% de agua en peso. Si 6.00 g de fenol y 4.00 g de agua se mezclan a 50°C y 1 atm, encuentre la masa del agua y la masa del fenol en cada fase en equilibrio con *a)* la regla de la palanca y *b)* conservación de materia (sin la regla de la palanca).

**12.41** Para DDT ( $C_{14}H_9Cl_5$ ) a 25°C,  $\log K_{\text{oa}} = 6.91$ . Si 100 mg de DDT, 80 g de agua y 10 g de 1-octanol están equilibrados a 25°C, encuentre la masa de cada sustancia presente en cada fase. Use datos de la sección 12.7. La densidad de 1-octanol a 25°C es 0.83 g/cm³. Para encontrar la densidad de cada fase, suponga  $\Delta_{\text{mez}}V = 0$ .

**12.42** Para naftaleno a 25°C,  $\log K_{\text{oa}} = 3.30$ . Encuentre  $\Delta G_c^\circ$  para la transferencia de naftaleno a partir de la fase rica en agua a la fase rica en octanol.

## Sección 12.8

**12.43** Sin consultar el libro, bosqueje un diagrama de fase sólido-líquido de  $T$  contra  $x_B$  con  $P$  constante si B y C forman líquidos por completo miscibles y sólidos por completo inmiscibles. Para cada área y para la línea horizontal, indique la fase o fases presentes y las sustancias en cada fase, y señale el número de grados de libertad.

**12.44** Sean los siguientes puntos de fusión y valores de fusión: benceno, 5.5°C, 30.4 cal/g; ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), 6.6°C, 7.47 cal/g. Trace el diagrama de fase sólido-líquido de  $T$ - $x_B$  para estos dos compuestos y encuentre la temperatura eutéctica y la composición eutéctica. Suponga que las soluciones líquidas son ideales y que no se forman soluciones sólidas. Ignore la dependencia de la temperatura de  $\Delta_{\text{fus}}H$ . Compare sus valores con los valores eutécticos experimentales  $-42\frac{1}{2}^\circ\text{C}$  y  $73\frac{1}{2}$  molar en ciclohexano.

**12.45** Cuando se enfría un fundido de Zn + Mg, se observan rupturas y paradas en las siguientes temperaturas en °C, donde  $W_{\text{Zn}}$  es el porcentaje en peso de zinc:

$W_{\text{Zn}}$	0	10	20	30	40
Ruptura	...	623°	566°	530°	443°
Parada	651°	344°	343°	347°	344°
$W_{\text{Zn}}$	50	60	70	80	84.3
Ruptura	356°	437°	517°	577°	...
Parada	346°	346°	347°	343°	595°
$W_{\text{Zn}}$	90	95	97	97.5	100
Ruptura	557°	456°	...	379°	...
Parada	368°	367°	368°	368°	419°

Debido a errores experimentales, la temperatura de las paradas eutécticas varían un poco de medida a medida. Trace el diagrama de fases de  $T$  contra porcentaje en peso de Zn e identifique todas las áreas.

**12.46** *a)* Utilice los siguientes hechos para trazar el diagrama de fase sólido-líquido de  $T$  contra porcentaje en peso de NaCl del sistema  $H_2O$ -NaCl hasta 100°C; identifique todas las áreas con las fases presentes. Los componentes forman el compuesto  $\text{NaCl} \cdot 2H_2O$ , el cual se funde de manera incongruente a la temperatura peritética de 0.1°C. El punto de fusión del hielo es (¡sorpresa!) 0.0°C. La tempe-

ratura eutéctica de líquido +  $\text{H}_2\text{O}(s) + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$  es  $-21^\circ\text{C}$ , y el punto eutéctico ocurre a 23% en peso de NaCl. El punto de congelación de una solución acuosa de NaCl con 13% en peso es  $-9^\circ\text{C}$ . La solubilidad de NaCl en agua es de 26 g de NaCl en 74 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0.1^\circ\text{C}$  y aumenta a 28 g de NaCl en 72 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $100^\circ\text{C}$ . *b)* Si una solución acuosa de NaCl se evapora hasta la sequedad a  $20^\circ\text{C}$ , ¿qué sólido(s) se obtiene(n)? *c)* Describa qué sucede cuando un sistema en  $20^\circ\text{C}$  con composición total de 80% en peso de NaCl se enfría de manera lenta hasta  $-10^\circ\text{C}$ . ¿Existe hielo a  $-10^\circ\text{C}$ ?

**12.47** Dibuje varias curvas de enfriamiento del sistema Cu–Ag de la figura 12.22 para mostrar los diferentes tipos de comportamiento observado.

**12.48** Trace varias curvas de enfriamiento del sistema de la figura 12.26c) para mostrar diferentes tipos del comportamiento observado.

**12.49** Bi y Te forman el compuesto sólido  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el cual se funde de manera congruente en alrededor de  $600^\circ\text{C}$ . Bi y Te se funden en cerca de  $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ , respectivamente. El sólido  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es parcialmente miscible en todas las temperaturas con el sólido Bi y es parcialmente miscible en todas las temperaturas con el sólido Te. Dibuje el aspecto del diagrama de fase sólido-líquido  $T$ - $x_{\text{B}}$  de Bi–Te; identifique todas las regiones.

**12.50** El diagrama de fases  $T$ - $x_{\text{B}}$  sólido-líquido de Fe–Au puede verse como la intersección de una zona de miscibilidad de fase sólida con una zona de transición de fase sólido-líquido que tiene un mínimo en  $x_{\text{Au}} = 0.8$ . La zona de miscibilidad interseca la zona de transición de fase en  $x_{\text{Au}} = 0.1$  y en  $x_{\text{Au}} = 0.3$ . Fe tiene un punto de fusión más alto que Au. Trace el diagrama de fase e identifique todas las áreas.

**12.51** El diagrama de fase sólido-líquido de agua-ácido nítrico muestra la formación de compuestos que se funden congruentemente (puntos de fusión entre paréntesis)  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $-18^\circ\text{C}$ ) y  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $-38^\circ\text{C}$ ). El punto de fusión de  $\text{HNO}_3$  es  $-41^\circ\text{C}$ . Cuando se va por el diagrama de fase de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HNO}_3$ , las temperaturas eutécticas son  $-43^\circ\text{C}$ ,  $-42^\circ\text{C}$  y  $-66^\circ\text{C}$ . Todos los sólidos son por completo inmiscibles. Dibuje el diagrama de fase sólido-líquido.

### Sección 12.10

**12.52** *a)* El calor de fusión del naftaleno es  $147 \text{ J/g}$  y su punto de fusión es  $80^\circ\text{C}$ . Estime la solubilidad en la escala de fracciones molares de naftaleno en benceno a  $25^\circ\text{C}$  y compare con el valor experimental de 0.296. Use una versión de la ecuación (12.46). *b)* Estime la solubilidad en la escala de fracciones molares del naftaleno en tolueno a  $25^\circ\text{C}$  y compare con el valor experimental  $x(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 0.286$ . *c)* Para antraceno ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ),  $\Delta_{\text{fus}}H = 162 \text{ J/g}$  y el punto de fusión es  $216^\circ\text{C}$ . Estime la solubilidad del antraceno en benceno a  $60^\circ\text{C}$ .

**12.53** Con la figura 12.29 determine cuántos moles de naftaleno se disolverán en 1.00 kg de benceno a  $52\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ .

**12.54** La temperatura eutéctica para el agua más  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  es  $-23^\circ\text{C}$ . La solubilidad de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua disminuye cuando  $T$  aumenta de  $-23^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$  y aumenta arriba de  $160^\circ\text{C}$ . Dibuje la porción del diagrama de fase sólido-líquido por debajo de  $200^\circ\text{C}$ .

### Sección 12.11

**12.55** Cambie  $W$  por  $-(600 \text{ K})R$  en la hoja de cálculo de la figura 12.31 y encuentre el diagrama de fases líquido-líquido. ¿El resultado tiene sentido en términos del significado físico de  $W$ ? Explique.

**12.56** Suponga que en la hoja de cálculo de la figura 12.31  $W$  varía con la temperatura de acuerdo con  $W = R(600 \text{ K} - 0.36T)$ . Encuentre el diagrama de fases líquido-líquido.

**12.57** *a)* Suponga que en la hoja de cálculo de la figura 12.31  $W$  varía con la temperatura de acuerdo con  $W = R(3T - 200 \text{ K})$ . Encuentre el diagrama de fases líquido-líquido. *b)* Repita con  $W = R(3T - 265 \text{ K})$ .

**12.58** *a)* Examine los resultados del ejemplo 12.6 y de los problemas 12.55, 12.56 y 12.57, y formule una hipótesis relativa a la temperatura crítica de solución y el valor de  $W/R$  a la temperatura crítica de solución para una solución simple. *b)* Cambie  $W$  en la figura 12.31 por  $W = R[3.5T - 200 \text{ K} - (0.0020 \text{ K})(T/\text{K})^2]$  y encuentre el diagrama de fase sobre el intervalo de 200 a 600 K. ¿Sus resultados satisfacen la hipótesis que formuló en la parte *a)*?

**12.59** Muestre que, en la expresión final para  $G$  del sistema de la hoja de cálculo de la figura 12.31, las cantidades  $\mu_{\text{D}}^*$  y  $\mu_{\text{E}}^*$  ocurren en términos que permanecen constantes cuando varían  $n_{\text{D}}^{\alpha}$  y  $n_{\text{E}}^{\alpha}$ . En consecuencia, los valores de  $\mu_{\text{D}}^*$  y  $\mu_{\text{E}}^*$  no pueden afectar la reducción de  $G$ .

### Sección 12.12

**12.60** Sea  $K_{\text{ea,ac}}$  el coeficiente de reparto para la acetona entre fases rica en éter y rica en agua a  $30^\circ\text{C}$ . Con la figura 12.33 responda las siguientes preguntas. *a)* ¿ $K_{\text{ea,ac}}$  aumenta, disminuye o permanece constante cuando la concentración de acetona en las dos fases aumenta? *b)* ¿Son los valores de  $K_{\text{ea,ac}}$  menores, iguales o mayores que 1?

**12.61** Para el sistema ternario de la figura 12.33, establezca coordenadas rectangulares con  $x(\text{éter})$  en el eje  $y$  y  $x(\text{H}_2\text{O})$  sobre el eje  $x$ , y bosqueje la apariencia general del diagrama de fases en estas coordenadas. Los ingenieros químicos a menudo usan coordenadas rectangulares en lugar de triangulares para los sistemas ternarios.

**12.62** Compruebe que  $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$  en la figura 12.32a). (*Sugerencia:* Trace líneas DA, DB y DC, y recuerde que el área del triángulo es igual a la mitad del producto de la base y la altura.)

**12.63** *a)* A partir de la figura 12.33, estime con una regla las fracciones molares en las fases presentes en el punto G. *b)* Suponga que el sistema ternario en el punto G tiene un total de 40 moles presentes. Determine el número de moles de cada componente en cada fase.

**12.64** Para el sistema agua (1) más acetato de etilo (2) más acetona (3) a  $30^\circ\text{C}$  y 1 atm, las composiciones de las fracciones molares de pares de fases líquidas  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio son:

$x_2^{\alpha}$	$x_3^{\alpha}$	$x_2^{\beta}$	$x_3^{\beta}$
0.016	0.000	0.849	0.000
0.018	0.011	0.766	0.061
0.020	0.034	0.618	0.157
0.026	0.068	0.496	0.241
0.044	0.117	0.320	0.292
0.103	0.206	0.103	0.206

donde el último conjunto de datos proporciona el punto crítico isotérmico de la solución. *a)* Grafique el diagrama de fases ternario incluyendo las líneas de unión; use papel comercial de coordenadas triangulares. *b)* Suponga que se mezclan 0.10 moles de acetona, 0.20 moles de acetato de etilo y 0.20 moles de agua a  $30^\circ\text{C}$  y 1 atm. Encuentre la masa de cada componente presente en cada fase en equilibrio.

**12.65** En la figura 12.33 trace líneas verticales a partir de F, G y H, y líneas horizontales a partir de F y G; luego use (12.49) para demostrar que  $\overline{FG}n_{\text{F}} = \overline{GH}n_{\text{H}}$ .

### General

**12.66** *a)* Un vaso de precipitados A contiene  $20 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  pura; el vaso de precipitados B contiene  $20 \text{ cm}^3$  de solución de NaCl al 5%

en peso. Cada vaso tiene un volumen de  $400 \text{ cm}^3$  y se encuentra en una caja conductora sellada térmicamente. Describa el estado de equilibrio de este sistema. *b)* El vaso de precipitados A contiene  $0.0100$  moles de sacarosa disuelta en  $100 \text{ g}$  de agua. El vaso de precipitados B contiene  $0.0300$  moles de sacarosa en  $100 \text{ g}$  de agua. Proporcione los contenidos de cada vaso de precipitados en equilibrio si tienen volúmenes de  $400 \text{ cm}^3$  y están en una caja conductora sellada térmicamente.

**12.67** La miscibilidad parcial de estado líquido de un sistema binario corresponde a desviaciones positivas muy grandes de la idealidad, por lo que la zona de transición de fase líquido-vapor tiene un máximo en el diagrama  $P$ - $x_A$  y un mínimo en el diagrama  $T$ - $x_A$ . El diagrama de fase líquido-vapor  $T$ - $x_A$  cuando los líquidos son parcialmente miscibles muestra por tanto la intersección de una zona de miscibilidad con una zona de transición de fase que tiene un mínimo. Este diagrama de fase líquido-vapor se asemeja a la figura 12.22, la cual también muestra la intersección de una zona de miscibilidad y de una zona de transición de fase que contiene un mínimo. Dibuje la apariencia de un diagrama  $T$ - $x_A$  líquido-vapor binario para miscibilidad parcial de fase líquida; identifique todas las áreas y las líneas de tres fases.

**12.68** Los sistemas A y B están cada uno a la misma temperatura  $T_1$ . Los dos sistemas se mezclan en un recipiente encerrado en forma adiabática. ¿Es posible que la temperatura final sea menor que  $T_1$ ? Si es así, proporcione uno o más ejemplos.

**12.69** Proporcione el número de grados de libertad *a)* en la región líquida de la figura 12.12; *b)* en la región de dos fases de la figura 12.16; *c)* a lo largo de la línea horizontal en la figura 12.22. En cada caso, indique cuáles variables intensivas constituyen los grados de libertad.

**12.70** El diagrama de fase de  $T$  contra  $x_B$  líquido-vapor de etanol y acetato de etilo a  $P = 1.00 \text{ atm}$  muestra un azeótropo que hierve a  $71.8^\circ\text{C}$ . Encuentre los coeficientes de actividad de la Convención I de etanol y acetato de etilo en esta mezcla líquida azeotrópica, dado que las presiones de vapor de componente puro a  $71.8^\circ\text{C}$  son  $581 \text{ torr}$  para etanol y  $631 \text{ torr}$  para acetato de etilo.

**12.71** Para el sistema líquido-líquido de agua (a) y benceno (ben) a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , las fracciones mol del benceno en las dos fases líquidas  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio entre sí son  $x_{\text{ben}}^\alpha = 0.000405$  y  $x_{\text{ben}}^\beta = 0.99700$ . *a)* Con aproximaciones razonables, estime los coeficientes de actividad de la Convención I de agua y benceno en cada fase líquida en equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . (*Sugerencia:* Ciertos coeficientes de actividad pueden aproximarse como 1.) *b)* Encuentre la presión de vapor de solución saturada de agua en benceno a  $25^\circ\text{C}$ , dado que las presiones de vapor de componente puro a  $25^\circ\text{C}$  son  $P_a^* = 23.8 \text{ torr}$  y  $P_{\text{ben}}^* = 95.2 \text{ torr}$ . *c)* Encuentre la presión de vapor de una solución saturada de benceno en agua a  $25^\circ\text{C}$ .

**12.72** Cuando se agita agua con benceno, se obtienen dos fases líquidas en equilibrio: una solución saturada de una pequeña cantidad de benceno en agua y una solución saturada de una pequeña cantidad de agua en benceno. Demuestre que la presión de vapor parcial de benceno en equilibrio con una solución saturada de benceno en agua es igual a la presión de vapor parcial de benceno en equilibrio con una solución saturada de agua en benceno a la misma temperatura, en tanto los vapores se supongan ideales. (*Sugerencia:* Piense en términos de potenciales químicos.)

**12.73** Una solución acuosa de no electrolito sólido de bajo peso molecular se congela a  $-0.64^\circ\text{C}$ . Para esta solución, estime *a)* el punto de ebullición estándar; *b)* la presión de vapor a  $25^\circ\text{C}$  y *c)* la presión osmótica a  $20^\circ\text{C}$ . La presión de vapor de agua pura es  $23.76 \text{ torr}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**12.74** Para el diagrama de fase de  $T$  contra  $x_B$  a  $P$  constante para el sistema binario B + C, considere dos puntos diferentes R y S sobre una línea de unión en una región de dos fases ( $\alpha + \beta$ ). Indique si cada una de las siguientes cantidades tiene valores iguales o diferentes en los dos estados correspondientes a los puntos R y S: *a)*  $T$ ; *b)*  $P$ ; *c)*  $x_B^\alpha$ ; *d)*  $x_B^\beta$ ; *e)*  $x_B$  global; *f)*  $n^\alpha/n^\beta$ .

**12.75** ¿Verdadero o falso? *a)* La adición de una pequeña cantidad de una impureza soluble a un líquido puro siempre reduce el punto de congelación. *b)* La adición de una cantidad pequeña de una impureza soluble a un líquido puro debe reducir el punto de congelación sólo si se congela el solvente. *c)* Una solución líquida de dos sustancias siempre se congela por completo a una temperatura. *d)* Una solución líquida de dos sustancias nunca se congelará por completo a una temperatura. *e)* La presión parcial  $P_B$  de vapor B (supuesto ideal) en equilibrio con una solución no ideal de B más C debe siempre aumentar cuando crezca la fracción molar B en la solución a temperatura constante. *f)* Para un sistema de dos fases binario, cuanto más se acerque el punto sobre una línea de unión a una fase, tanto más de esa fase estará presente. *g)* Para un sistema binario (B + C) de dos fases ( $\alpha + \beta$ ),  $n_B^\alpha l^\alpha = n_B^\beta l^\beta$ , donde  $l^\alpha$  y  $l^\beta$  son las distancias de un punto sobre una línea de unión hacia los extremos de la línea de unión. *h)* Para un diagrama de fase con  $T$  constante (o  $P$  constante) del sistema binario B + C, dos puntos diferentes P y Q en la misma línea de unión en una región de dos fases que contiene las fases  $\alpha$  y  $\beta$  corresponde a estados con el mismo valor de  $x_B^\beta$  pero valores diferentes de  $x_B$  total. *i)* Un sistema en equilibrio con las sustancias  $i$  y  $k$  presentes en la fase  $\beta$  debe tener  $\mu_i^\beta = \mu_k^\beta$ . *j)* Si un sistema de dos fases en equilibrio contiene una fase líquida y una fase de vapor que no están separadas por nada, y si se ignoran los efectos del campo gravitacional terrestre, entonces la presión del vapor es igual a la presión en el interior del líquido. *k)* En un sistema líquido-vapor de dos componentes y dos fases,  $x_{B,\text{total}} = x_B^l + x_B^v$ .

## PROBLEMAS DE REPASO

**R12.1** Estime, con la ecuación de Davies,  $\gamma_{\pm}$  de  $\text{CaCl}_2$  en una solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  preparada al disolver  $0.020$  moles de  $\text{CaCl}_2$  y  $0.030$  moles de  $\text{KBr}$  en  $500 \text{ g}$  de agua.

**R12.2** En cada una de las siguientes reacciones, indique si la constante de equilibrio depende de la presión: *a)*  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{g})$ ; *b)*  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ; *c)*  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ; *d)*  $\text{HCN}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{CN}^-(\text{ac})$ ; *e)*  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ .

**R12.3** Para cada una de las reacciones del problema R12.2, indique si el número de moles de equilibrio de cada especie varía cuando se hace un cambio en la presión isotérmica.

**R12.4** *a)* Escriba la expresión para el potencial químico  $\mu_i$  de un componente de una mezcla de gases ideales a temperatura y presión  $T$  y  $P$ , y tiene  $x_i$  como la fracción molar  $i$ . *b)* Escriba la expresión para el potencial químico  $\mu_i$  de un componente de una mezcla de gases no ideales a temperatura y presión  $T$  y  $P$ , y tiene  $x_i$  como la fracción

molar  $i$ . *c*) Escriba la expresión para el potencial químico  $\mu_i$  de una componente de una solución ideal a temperatura y presión  $T$  y  $P$ , y tiene  $x_i$  como la fracción molar  $i$ . *d*) Escriba expresiones para los potenciales químicos del solvente y soluto en una solución diluida ideal. *e*) Escriba la expresión para el potencial químico  $\mu_i$  de un componente de una solución no ideal a temperatura y presión  $T$  y  $P$ , y tiene  $x_i$  como la fracción molar  $i$ .

**R12.5** Los líquidos R y S son parcialmente miscibles sobre cierto intervalo de temperatura y el diagrama de fases líquido-líquido se asemeja a la figura 12.16. Para  $t \geq 0^\circ\text{C}$ , la línea que separa la región de dos fases de la región de una fase en el diagrama de fase está dada por la ecuación

$$t/^\circ\text{C} = 63 - 720(x_R - 0.40)^2$$

*a*) Sólo con observar esta ecuación, indique el valor máximo de  $t$  en esta línea; después verifique su respuesta con cálculo. ¿Cómo se denomina a esta temperatura máxima? *b*) Para  $t = 25^\circ\text{C}$ , encuentre los valores de  $x_R$  en la línea. *c*) Si 2.30 moles de R y 2.78 moles de S se mezclan a  $25^\circ\text{C}$ , encuentre el número de moles de equilibrio de R y S en cada fase presente. *d*) ¿Cuántos moles de S deben agregarse al sistema del inciso *c*) para producir un sistema de una fase?

**R12.6** El ácido débil HF(ac) tiene  $K_a^\circ = 6.8 \times 10^{-4}$  a  $25^\circ\text{C}$ . *a*) Encuentre la molalidad del ion hidrógeno en 0.15 mol/kg de HF(ac) a  $25^\circ\text{C}$ . Emplee la ecuación de Davies. *b*) Encuentre la molalidad del ion hidrógeno en una solución acuosa con molalidad de HF igual a 0.15 mol/kg y molalidad de KCl de 0.20 mol/kg.

**R12.7** Escriba la relación entre  $\gamma_\pm$ ,  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  para  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$ .

**R12.8** A  $35.2^\circ\text{C}$ , la presión de vapor de cloroformo es 293 torr y la presión de vapor de acetona es 344 torr. Una solución de cloroformo-acetona con fracción molar de cloroformo de 0.291 tiene una presión de vapor de 286 torr y una fracción molar de cloroformo

fase vapor de 0.194. Encuentre el coeficiente de actividad de la Convención I del cloroformo y de la acetona en esta solución.

**R12.9** Escriba la expresión que relaciona la actividad y el coeficiente de actividad de un soluto si *a*) se usa la escala de molalidad, *b*) se usa la escala de concentración molar y *c*) se recurre a la Convención II.

**R12.10** Para sustancias B y C cuyos líquidos son por completo miscibles y cuyos sólidos son por completo inmiscibles, trace el diagrama de fases sólido-líquido con  $P$  constante. Indique la fase (o fases) presente(s) en cada área y sobre la línea horizontal. Indique cuántos grados de libertad están presentes en cada área.

**R12.11** El punto de congelación de  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  es 260.6 K y su entalpía de fusión es 9.96 kJ/mol. Una solución de 4.25 g de un compuesto de no electrolito Y en 86.4 g de  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  se congela a 258.8 K. Estime el peso molecular de Y.

**R12.12** Los líquidos B y C son parcialmente miscibles a  $25^\circ\text{C}$ . Cuando se empieza con 1.00 mol de C a  $25^\circ\text{C}$  y se añade de manera isotérmica B un poco cada vez, aparece primero un sistema de dos fases cuando se añade un poco más de 0.125 moles de B; si se continúa añadiendo B, se encuentra que un sistema de dos fases se vuelve un sistema de una fase cuando se agrega un total de 3.00 moles de B. Para un sistema consistente en 2.50 moles de B y 2.00 moles de C a  $25^\circ\text{C}$ , encuentre las moles de B y de C presentes en cada fase.

**R12.13** Para cada caso, indique si el estado estándar es realizable experimentalmente o es un estado hipotético: *a*) un componente de una mezcla de gases no ideales, *b*) el solvente en una solución no ideal donde se usa la escala de molalidad y *c*) un soluto en una solución no ideal donde se usa la escala de molalidad.

**R12.14** Para  $\text{AgCl}(s)$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_f H^\circ = -127.07$  kJ/mol y  $\Delta_f G^\circ = -109.79$  kJ/mol. Con ayuda de los datos del apéndice, determine  $K_{ps}$  para  $\text{AgCl}$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  y a  $50^\circ\text{C}$ . Indique cualquier aproximación que realice.



# Sistemas electroquímicos

Este capítulo trata sobre la termodinámica del sistema de electroquímicos, los cuales son sistemas con una diferencia en el potencial eléctrico entre dos o más fases. (Un ejemplo común es una batería.) El potencial eléctrico se define en la sección 13.1, la cual revisa la electrostática. Las fuerzas, campos y potenciales eléctricos, así como la energía potencial eléctrica, son importantes no sólo en la termodinámica de los sistemas electroquímicos sino en toda la química. Las propiedades de un átomo o molécula son el resultado de interacciones eléctricas entre los electrones y núcleos. Para escribir la ecuación fundamental al tratar con moléculas (ecuación de Schrödinger) se necesita conocer la ecuación de la energía potencial de interacción entre dos cargas.

Las fuerzas entre moléculas también son de naturaleza eléctrica. Dos propiedades moleculares que determinan de manera principal las fuerzas intermoleculares son el momento dipolar molecular y la polarizabilidad. Estas propiedades se analizan en la sección 13.14.

La mayor parte del capítulo 13 (secciones 13.3 a 13.11) aborda las celdas galvánicas. Además de su uso práctico para suministrar potencial eléctrico, las celdas galvánicas permiten determinar  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $K^\circ$  de reacciones, y encontrar los coeficientes de actividad de electrolitos. (En las secciones 15.5 y 15.6 se ve la velocidad de transporte de carga eléctrica a través de una solución de un electrolito.)

## 13.1 ELECTROSTÁTICA

Antes de desarrollar la termodinámica de sistemas electroquímicos, se repasa la *electrostática*, que es la física de las cargas eléctricas en reposo. En este capítulo, todas las ecuaciones se escriben en forma válida para unidades del SI.

### Ley de Coulomb

La unidad del SI de la carga eléctrica  $Q$  es el **coulomb** (C), definido en la sección 15.5. Existen dos tipos de carga, positiva y negativa. Tipos de cargas similares se repelen entre sí, y tipos distintos se atraen. La magnitud  $F$  de la fuerza que una carga eléctrica puntual  $Q_1$  ejerce sobre una segunda carga  $Q_2$  está dada por la ley de Coulomb como  $F = K|Q_1Q_2|/r^2$ , donde  $r$  es la distancia entre las cargas y  $K$  es una constante de proporcionalidad. Hay signos de valor absoluto porque la magnitud de un vector no puede ser negativa. La dirección de  $\mathbf{F}$  es a lo largo de la línea que une las cargas. En el sistema SI, la constante de proporcionalidad  $K$  se escribe como  $1/4\pi\epsilon_0$ :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1Q_2|}{r^2} \quad (13.1)^*$$

Los experimentos dan la constante  $\epsilon_0$  (llamada **constante eléctrica o permitividad del vacío**) como

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^2 \\ 1/4\pi\epsilon_0 &= 8.988 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2} \end{aligned} \quad (13.2)$$

### Campo eléctrico

Para evitar la noción de acción a distancia se introduce el concepto de campo eléctrico. Se dice que una carga eléctrica  $Q_1$  produce un **campo eléctrico** en el espacio a su alrededor, y este campo eléctrico ejerce una fuerza sobre cualquier carga  $Q_2$  presente en el espacio circundante

## SUMARIO

- 13.1 Electrostática
- 13.2 Sistemas electroquímicos
- 13.3 Termodinámica de sistemas electroquímicos
- 13.4 Celdas galvánicas
- 13.5 Tipos de electrodos reversibles
- 13.6 Termodinámica de celdas galvánicas
- 13.7 Potenciales de electrodo estándar
- 13.8 Potenciales de unión líquida
- 13.9 Aplicaciones de mediciones de fem
- 13.10 Baterías
- 13.11 Electrodos de membrana selectivos de iones
- 13.12 Equilibrio de membrana
- 13.13 La doble capa eléctrica
- 13.14 Momentos dipolares y polarización
- 13.15 Bioelectroquímica
- 13.16 Resumen

de  $Q_1$ . El **campo eléctrico (intensidad)  $\mathbf{E}$**  en un punto P en el espacio se define como la fuerza eléctrica por carga unitaria experimentada por una carga de prueba  $Q_t$  en reposo en el punto P:

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q_t \quad \text{donde } Q_t \text{ es parte del sistema} \quad (13.3)^*$$

La ecuación (13.3) asocia un vector  $\mathbf{E}$  a cada punto en el espacio.

La ecuación (13.3) define el campo eléctrico que existe en P cuando la carga  $Q_t$  está presente en el sistema. Sin embargo, la presencia de  $Q_t$  quizá afecte las cargas de los alrededores, por lo que  $\mathbf{E}$  depende de la naturaleza de la carga de prueba. Por ejemplo, si  $Q_t$  se coloca en un cuerpo material o cerca de él, puede cambiar la distribución de cargas en el cuerpo. Por tanto, si  $Q_t$  (13.3) no forma parte del sistema en análisis y se desea conocer lo que es  $\mathbf{E}$  en un punto dado en el sistema en ausencia de  $Q_t$ , se reescribe (13.3) como

$$\mathbf{E} \equiv \lim_{Q_t \rightarrow 0} \mathbf{F}/Q_t \quad \text{donde } Q_t \text{ no es parte del sistema} \quad (13.4)$$

Una carga de prueba infinitesimalmente pequeña no perturba la distribución de carga en el sistema, por lo que (13.4) proporciona el valor de  $\mathbf{E}$  en ausencia de la carga de prueba. Como  $\mathbf{F}$  en (13.4) es proporcional a  $Q_t$ , el campo  $\mathbf{E}$  en (13.4) es independiente de  $Q_t$ .

### EJEMPLO 13.1 Campo eléctrico de una carga puntual

Determine  $\mathbf{E}$  en el espacio alrededor de una carga puntual  $Q$  si no hay otras cargas presentes en el sistema.

Considere que una carga de prueba diminuta  $dQ_t$  se pone a una distancia  $r$  de  $Q$ . Entonces la magnitud de  $\mathbf{E}$  está dada por (13.4) como  $E = dF/|dQ_t|$ , donde la magnitud de la fuerza en  $dQ_t$  está dada por (13.1) como  $dF = |Q dQ_t|/4\pi\epsilon_0 r^2$ . Por tanto, la magnitud de  $\mathbf{E}$  es

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q|}{r^2} \quad (13.5)$$

De acuerdo con (13.4), la dirección de  $\mathbf{E}$  es la misma que la dirección de  $\mathbf{F}$  en la carga de prueba positiva, por lo que el vector  $\mathbf{E}$  en el punto P yace en la línea entre la carga  $Q$  y el punto P. El vector  $\mathbf{E}$  apunta hacia fuera si  $Q$  es positiva, y hacia dentro si  $Q$  es negativa. La figura 13.1 muestra  $\mathbf{E}$  en varios puntos alrededor de una carga positiva. Las flechas más apartadas de  $Q$  son más cortas, pues  $\mathbf{E}$  decae en forma proporcional a  $1/r^2$ .

#### Ejercicio

Si  $E$  es 80 N/C a una distancia de 5.00 cm a partir de cierta carga, ¿a qué distancia  $E$  sería 800 N/C? (Respuesta: 1.58 cm.)

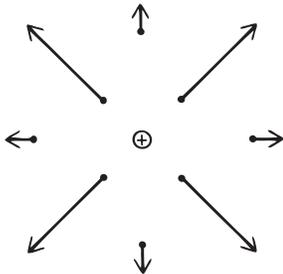


Figura 13.1

Vector de campo eléctrico en diversos puntos en el espacio alrededor de una carga positiva.  $\mathbf{E}$  decae en proporción a  $1/r^2$ .

### Potencial eléctrico

En lugar de describir la situación en términos del campo eléctrico, a menudo es más conveniente usar el potencial eléctrico  $\phi$  (fi). La **diferencia de potencial eléctrico**  $\phi_b - \phi_a$  entre los puntos  $b$  y  $a$  en un campo eléctrico se define como el trabajo por carga unitaria para mover una carga de prueba de manera reversible de  $a$  a  $b$ :

$$\phi_b - \phi_a \equiv \lim_{Q_t \rightarrow 0} w_{a \rightarrow b}/Q_t \equiv dw_{a \rightarrow b}/dQ_t \quad (13.6)$$

donde  $dw_{a \rightarrow b}$  es el trabajo eléctrico reversible hecho por un agente externo que mueve una carga de prueba infinitesimal  $dQ_t$  de  $a$  a  $b$ . La palabra “reversible” indica que la fuerza ejercida por el agente difiere sólo infinitesimalmente de la fuerza ejercida por el campo eléctrico del sistema sobre  $dQ_t$ . Al asignar un valor al potencial eléctrico  $\phi_a$  en el punto  $a$ , se define entonces el **potencial eléctrico**  $\phi_b$  en cualquier punto  $b$ . La convención usual es elegir el punto  $a$  en el infinito (donde las cargas de prueba no interactúan con otras cargas) y definir  $\phi$  en el infinito como cero. La ecuación (13.6) se vuelve entonces

$$\phi_b \equiv \lim_{Q_t \rightarrow 0} w_{\infty \rightarrow b}/Q_t \quad (13.7)$$

La unidad del SI del potencial eléctrico es el **volt** (V), definido como un joule por coulomb:

$$1 \text{ V} \equiv 1 \text{ J/C} = 1 \text{ N m C}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ C}^{-1} \quad (13.8)$$

pues  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  [ecuación (2.12)].

La unidad SI de  $E$  en (13.4) es el newton por coulomb. El uso de (13.8) da  $1 \text{ N/C} = 1 \text{ N V J}^{-1} = 1 \text{ N V N}^{-1} \text{ m}^{-1} = 1 \text{ V/m}$ , y  $E$  suele expresarse en volts por metro o volts por centímetro:

$$1 \text{ N/C} = 1 \text{ V/m} = 10^{-2} \text{ V/cm} \quad (13.9)$$

Cuando se efectúa trabajo reversible  $w_{\infty \rightarrow b}$  al mover una carga desde el infinito hasta  $b$  en un campo eléctrico, se cambia la energía potencial de la carga  $V$  en  $w_{\infty \rightarrow b}$  (del mismo modo que se cambia la energía potencial de una masa al cambiar su altura en el campo gravitacional terrestre). Así,  $\Delta V = V_b - V_{\infty} = V_b = w_{\infty \rightarrow b}$ , donde  $V_{\infty}$  se tomó como cero. El uso de (13.7) da la energía potencial eléctrica de la carga  $Q_i$  en el punto  $b$  como

$$V_b = \phi_b Q_i \quad (13.10)$$

El campo eléctrico  $\mathbf{E}$  es la fuerza por unidad de carga. El potencial eléctrico  $\phi$  es la energía potencial por energía de carga [ecuaciones (13.3) y (13.10)].

La ecuación (2.17) produce  $F_x = -\partial V/\partial x$ . La división entre  $Q_i$  da  $F_x/Q_i = -\partial(V/Q_i)/\partial x$ . El uso de (13.10) y la componente  $x$  de (13.3) transforma esta ecuación en  $E_x = -\partial\phi/\partial x$ . Los mismos argumentos se cumplen para las coordenadas  $y$  y  $z$ , por lo que

$$E_x = -\partial\phi/\partial x, \quad E_y = -\partial\phi/\partial y, \quad E_z = -\partial\phi/\partial z \quad (13.11)$$

La ecuación (13.11) muestra que el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  en un punto en el espacio se encuentra si el potencial eléctrico  $\phi$  se conoce como función de  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Por el contrario,  $\phi(x, y, z)$  se determina a partir de  $\mathbf{E}$  mediante la integración de (13.11). La constante de integración se determina al ajustar  $\phi = 0$  en una posición conveniente (por lo general, el infinito). De acuerdo con (13.11), el campo eléctrico se relaciona con la velocidad espacial de cambio de  $\phi$ . Por esta razón se emplean las unidades V/m para  $E$  [ecuación (13.9)].

### EJEMPLO 13.2 Potencial eléctrico debido a una carga puntual

a) Encuentre la expresión para el potencial eléctrico  $\phi$  en un punto arbitrario P en el espacio alrededor de una carga puntual  $Q$ . Considere  $\phi = 0$  en el infinito. b) Calcule  $\phi$  y  $E$  a  $1.00 \text{ \AA}$  de un protón. La carga del protón es  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

a) Considere el origen de coordenadas en  $Q$  y que el eje  $x$  corre a lo largo de la línea de  $Q$  a P. El campo eléctrico en P está entonces en la dirección  $x$ :  $E = E_x = Q/4\pi\epsilon_0 x^2$ ,  $E_y = 0$ ,  $E_z = 0$ , donde se usó (13.5). La sustitución en la primera ecuación de (13.11) y la integración dan  $\phi = -\int E_x dx = -\int (Q/4\pi\epsilon_0 x^2) dx = Q/4\pi\epsilon_0 x + c = Q/4\pi\epsilon_0 r + c$ , donde  $r$  es la distancia entre la carga  $Q$  y el punto P, y  $c$  es una constante de integración. En general,  $c$  podría ser una función de  $y$  y  $z$ , pero el hecho de que  $E_y = 0 = E_z$  junto con la ecuación (13.11) requiere que  $c$  sea independiente de  $y$  y  $z$ . Al definir  $\phi$  como cero en  $r = \infty$ , se obtiene  $c = 0$ . Por tanto, el potencial debido a una carga puntual  $Q$  es

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \quad (13.12)$$

b) La sustitución en (13.12) y el uso de (13.2) para  $1/4\pi\epsilon_0$  y (2.87) dan

$$\phi = (8.99 \times 10^9 \text{ N m}^2/\text{C}^2)(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})/(1.0 \times 10^{-10} \text{ m}) = 14 \text{ V}$$

La sustitución en (13.5) resulta en  $E = 1.4 \times 10^{11} \text{ V/m} = 14 \text{ V/\AA}$ .

La figura 13.2 muestra  $\phi$  y  $E$  sobre superficies esféricas centradas en un protón y con radios de  $1$  y  $2 \text{ \AA}$ .

#### Ejercicio

Determine  $\phi$  y  $E$  a  $10.0 \text{ cm}$  de una carga de  $1.00 \text{ C}$ . Considere  $\phi = 0$  en el infinito. (Respuesta:  $9.0 \times 10^{10} \text{ V}$ ,  $9.0 \times 10^{11} \text{ V/m}$ .)

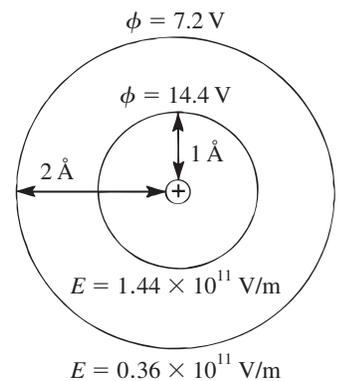


Figura 13.2

$E$  y  $\phi$  a distancias de  $1$  y  $2 \text{ \AA}$  desde un protón.  $\phi$  decae en forma proporcional a  $1/r$ .

Las ecuaciones (13.12) y (13.5) se cumplen también para el campo y el potencial eléctrico fuera de una distribución de carga esféricamente simétrica cuya carga total es  $Q$ ; aquí,  $r$  es la distancia al centro de la distribución de carga.

De acuerdo con (13.12),  $\phi$  aumenta al acercarse a una carga positiva. Una carga negativa se mueve de manera espontánea hacia una carga positiva, por lo que *los electrones se mueven de manera espontánea de regiones de bajo potencial eléctrico a regiones de alto potencial eléctrico dentro de una fase*.

Los experimentos muestran que el campo eléctrico de un sistema de cargas es igual a la suma vectorial de los campos eléctricos debido a las cargas individuales. El potencial eléctrico es igual a la suma de los potenciales eléctricos debidos a las cargas individuales.

Al analizar cambios eléctricos y potenciales eléctricos en un “punto” en la materia, por lo general se quiere decir el campo promedio y el potencial promedio en un volumen que contiene mucho menos que  $10^{23}$  moléculas, pero mucho más que una molécula. El campo eléctrico dentro de una sola molécula muestra variaciones muy marcadas.

Considere una sola fase que es un conductor eléctrico (por ejemplo, un metal, una solución de electrolito) y que está en equilibrio termodinámico. Como la fase está en equilibrio, no fluyen corrientes. (El flujo de una corriente no infinitesimal es un proceso irreversible, debido al calor que genera la corriente.) Se sigue que todo el campo eléctrico en todos los puntos en el interior de la fase debe ser cero. De otro modo, las cargas de la fase experimentarían fuerzas eléctricas, y circularía una corriente neta. Como  $\mathbf{E}$  es cero, la ecuación (13.11) muestra que  $\phi$  es constante en la fase total (sección 7.7) de un conductor donde no fluyen corrientes. Si esta fase tiene una carga eléctrica neta, en equilibrio esta carga se distribuirá sobre la superficie de la fase. Esto es así porque la repulsión de cargas semejantes causa que se desplacen a la superficie, donde se apartan entre sí tanto como sea posible.

### Resumen

La magnitud de la fuerza entre dos cargas eléctricas es  $F = |Q_1 Q_2| / 4\pi\epsilon_0 r^2$ . La intensidad del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  en un punto en el espacio se define como la fuerza por unidad de carga:  $\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q$ . El potencial eléctrico  $\phi$  en un punto del espacio es la energía potencial por unidad de carga:  $\phi = V/Q$ . A partir de  $\phi(x, y, z)$  se determina  $\mathbf{E}$  con (13.11).

## 13.2 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

Los capítulos previos consideraron sistemas con fases eléctricamente neutras y sin diferencias en el potencial eléctrico entre fases. Sin embargo, cuando un sistema tiene especies cargadas y al menos una especie cargada no puede penetrar todas las fases del sistema, algunas de las fases pueden volverse eléctricamente cargadas. Por ejemplo, suponga que una membrana permeable a iones  $\text{K}^+$  pero no a iones  $\text{Cl}^-$  separa una solución acuosa de  $\text{KCl}$  de agua pura. La difusión de iones  $\text{K}^+$  a través de la membrana producirá cargas netas en cada fase y una diferencia de potencial entre las fases.

Otro ejemplo es un pedazo de  $\text{Zn}$  sumergido en una solución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  [figura 13.3a)] con  $T$  y  $P$  constantes. El metal  $\text{Zn}$  se considera un compuesto de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y electrones de valencia móviles. Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  se transfieren entre el metal y la solución, pero los electrones del metal no pueden entrar a la solución. Suponga que la solución de  $\text{ZnSO}_4$  está en extremo diluida. Entonces la velocidad inicial a la cual los iones  $\text{Zn}^{2+}$  dejan el metal y entran en la solución es mayor que la tasa con la cual los iones  $\text{Zn}^{2+}$  entran en el metal desde la solución. Esta pérdida neta de  $\text{Zn}^{2+}$  del metal produce una carga negativa (exceso de electrones)

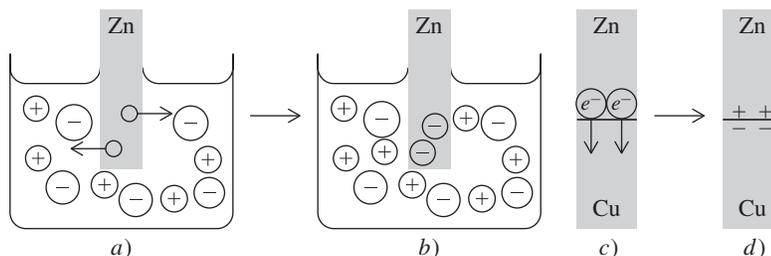


Figura 13.3

Desarrollo de diferencias de potencial eléctrico entre  $\text{Zn}(s)$  y  $\text{ZnSO}_4(ac)$ , y entre  $\text{Cu}(s)$  y  $\text{Zn}(s)$ .

en el Zn. La carga negativa disminuye la velocidad del proceso  $\text{Zn}^{2+}(\text{metal}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$  e incrementa la velocidad de  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{metal})$ . A la larga se alcanza un equilibrio en el cual las velocidades de estos procesos opuestos son iguales y la energía de Gibbs  $G$  del sistema es un mínimo. En equilibrio, el Zn tiene una carga negativa neta, y existe una diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre Zn y la solución [figura 13.3b)].

Las técnicas de cinética de electrodo (véase *Bockris y Reddy*, p. 892) muestran que, en equilibrio entre Zn y  $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ ZnSO}_4(\text{ac})$  a  $20^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , los iones  $\text{Zn}^{2+}$  que cruzan  $1 \text{ cm}^2$  de la interfase metal-solución en cada dirección en  $1 \text{ s}$  llevan una carga de  $2 \times 10^{-5} \text{ C}$ . Este flujo de corriente en equilibrio de cada dirección se denomina *corriente de intercambio*. ¿Cuántos moles de  $\text{Zn}^{2+}$  llevan esta carga de  $2 \times 10^{-5} \text{ C}$ ?

La carga en un protón es  $e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$ . La carga por mol de protones es  $N_A e$  (donde  $N_A$  es la constante de Avogadro) y se llama **constante de Faraday**  $F$ . El uso de  $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  produce

$$F \equiv N_A e = 96485 \text{ C/mol} \quad (13.13)^*$$

La carga de una partícula (ion, molécula o electrón) de la especie  $i$  es  $z_i e$ , donde  $e$  es la carga del protón y el **número de carga**  $z_i$  de la especie  $i$  es un entero. Por ejemplo,  $z_i = 2$  para  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $z_i = -1$  para un electrón ( $e^-$ ) y  $z_i = 0$  para  $\text{H}_2\text{O}$ . Como  $F$  es la carga por mol de protones y una partícula de la especie  $i$  tiene una carga que es  $z_i$  veces la carga del protón, *la carga por mol de la especie  $i$  es  $z_i F$* . La carga en  $n_i$  moles de  $i$  es entonces

$$Q_i = z_i F n_i \quad (13.14)$$

Así, los  $2 \times 10^{-5} \text{ C}$  de iones  $\text{Zn}^{2+}$  corresponden a

$$n_i = Q_i / z_i F = (2 \times 10^{-5} \text{ C}) / (2(96485 \text{ C/mol})) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

de  $\text{Zn}^{2+}$  entrando y saliendo por  $1 \text{ cm}^2$  de metal cada segundo.

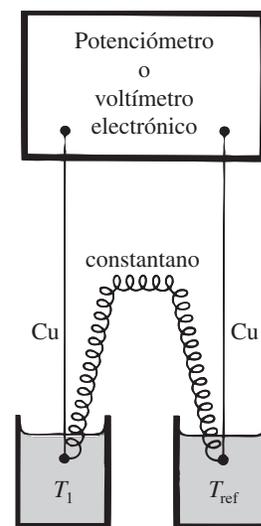
El ejemplo de  $\text{Zn-ZnSO}_4(\text{ac})$  indica que en cualquier interfase metal-solución en equilibrio existe una diferencia de potencial  $\Delta\phi$ . La magnitud y signo de  $\Delta\phi$  dependen de  $T$ ,  $P$ , la naturaleza del metal, la naturaleza del solvente y las concentraciones de iones del metal en solución.

Otro ejemplo de una diferencia de potencial de interfase es un pedazo de Cu en contacto con un pedazo de Zn [figura 13.3c)]. La difusión en sólidos es en extremo lenta a temperatura ambiente, por lo que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  no se mueven entre las fases en un grado significativo. Sin embargo, los electrones tienen la libertad de moverse de un metal a otro, y así lo hacen, lo que resulta en equilibrio ( $G$  mínima) en una carga neta negativa en Cu y en una carga neta positiva en Zn [figura 13.3d)]. Esta carga se detecta al separar los metales y tocar uno de ellos con la terminal de un electroscopio. (En un electroscopio, dos piezas de hojas metálicas unidas a la misma terminal se repelen entre sí cuando están cargadas.) El desarrollo de carga mediante dos metales diferentes en contacto fue descubierto por Galvani y Volta en la década de 1790. En un experimento, Galvani descargó esta carga a través de los nervios de los músculos de la pata de una rana muerta, lo que causó que se contrajeran. La magnitud de la diferencia de potencial entre interfase entre dos metales depende de la temperatura. Un *termopar* mide la temperatura mediante la dependencia a la temperatura de un par de metales (figura 13.4).

La transferencia de carga entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  produce una diferencia en el potencial eléctrico entre las fases en equilibrio:  $\phi^\alpha \neq \phi^\beta$ , donde  $\phi^\alpha$  y  $\phi^\beta$  son los potenciales en las fases totales [figura 7.15b)]  $\alpha$  y  $\beta$ . (El potencial eléctrico en el total de una fase a veces se llama *potencial interno* o *potencial de Galvani*.) Se define un **sistema electroquímico** como aquel en el cual hay una diferencia de potencial eléctrico entre dos o más fases.

Además de la transferencia de carga de interfase, otros efectos contribuyen a  $\phi^\alpha - \phi^\beta$ . Por ejemplo, en la figura 13.3b), las moléculas de agua en la vecindad inmediata del metal Zn tenderán a estar orientadas con sus átomos de hidrógeno cargados positivamente hacia el Zn negativo. Además, la carga negativa en el metal de Zn distorsionará (o polarizará) la distribución de electrones dentro de cada molécula de agua adyacente. Asimismo, los iones  $\text{Zn}^{2+}$  tenderán a predominar sobre los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en la vecindad inmediata del metal Zn negativo. La orientación de las moléculas de agua, la polarización de la carga electrónica en las moléculas de agua y la distribución no uniforme de iones afectan  $\phi^\alpha - \phi^\beta$ .

Una diferencia de potencial entre fases ocurre incluso sin transferencia de carga entre ellas. Un ejemplo es el sistema de dos fases de agua líquida más benceno líquido, que son casi in-



**Figura 13.4**

Termopar. La diferencia de potencial eléctrico entre el Cu y el constanteano (aleación de Cu y Ni) depende de la temperatura, por lo que, si  $T_1$  difiere de  $T_{\text{ref}}$ , hay una diferencia de potencial distinta de cero entre los dos alambres de Cu, cuyo valor depende de  $T_1$  y permite determinar esta última.  $T_{\text{ref}}$  se toma por lo común como el punto del hielo.

miscibles. Habrá una orientación preferida de las moléculas de agua en la interfase entre fases, debido a las diferentes interacciones de las moléculas de  $C_6H_6$  y los lados negativo y positivo de las moléculas de agua. Esto hace que  $\phi^\alpha - \phi^\beta$  sea distinto de cero. Las diferencias de potencial interfase que surgen sin transferencias de cargas de interfases son relativamente pequeñas (las estimaciones típicas son de décimos de minivolts) comparadas con las que surgen con transferencia de carga (por lo común, 1 o 2 volts).

Nos interesan sobre todo los sistemas electroquímicos cuyas fases son conductores eléctricos. Tales fases incluyen metales, semiconductores, sales fundidas y soluciones líquidas con iones.

Un punto importante es que no es fácil medir la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre dos fases en contacto. Suponga que se desea medir  $\Delta\phi$  entre un pedazo de Zn y una solución acuosa de  $ZnCl_2$ . Si se hace contacto eléctrico con estas fases mediante dos alambres de un voltímetro o potenciómetro (sección 13.4) se crea al menos una nueva fase en el sistema, aquella entre el alambre del voltímetro y la solución de  $ZnCl_2$ . La diferencia de potencial que registra el medidor incluye la diferencia del potencial entre el alambre del medidor y la solución, y no se ha medido lo que se configuró para medir. El tipo de diferencia de potencial que se mide con facilidad es aquella entre dos fases que tienen la misma composición química. El acoplamiento de los alambres del voltímetro a estas fases crea diferencias de potencial entre los alambres y las fases, pero estas diferencias de potencial son iguales en magnitud y se cancelan entre sí si los dos alambres están hechos del mismo metal.

Aunque no es fácil medir  $\Delta\phi$  entre fases de contacto, es posible calcularla a partir de un modelo mecánico estadístico del sistema.  $\Delta\phi$  se calcula si se conoce la distribución de cargas y bipolos en la región de interfase.

### Resumen

Cuando dos fases eléctricamente conductoras diferentes entran en contacto, suele establecerse entre ellas una diferencia de potencial eléctrico  $\phi$  como resultado de las transferencias de cargas entre fases y de la distribución no uniforme de iones, orientación de moléculas con momentos dipolares y distorsión de las distribuciones de carga en moléculas cercanas a la interfase. Las diferencias de potencial sólo se miden entre dos fases que tengan la misma composición química.

## 13.3 TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

Ahora se desarrollará la termodinámica de sistemas electroquímicos compuestos de fases que son conductores eléctricos. El tratamiento se aplica sólo a sistemas en los cuales hay, cuando mucho, un flujo infinitesimal de corriente, pues la termodinámica de equilibrio no se aplica a procesos irreversibles.

En un sistema electroquímico, las fases tienen por lo general cargas netas distintas de cero, y existen diferencias de potencial eléctrico entre fases. Estas diferencias de potencial eléctrico son por lo común de unos cuantos volts o menos (véase la sección 13.7). ¿Qué cantidad de transferencia de materia cargada entre fases ocurre cuando existe una diferencia de potencial, por ejemplo, 10 V, entre fases? Para obtener una respuesta de orden de magnitud, se considera una fase esférica aislada de 10 cm de radio que está en un potencial eléctrico de  $\phi = 10$  V respecto del infinito. Sea  $Q$  la carga neta en la fase. El potencial eléctrico en el borde de la fase de radio  $r$  está dado por (13.12) como  $\phi = Q/4\pi\epsilon_0 r$ , y

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r\phi = 4\pi(8.8 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2})(0.1 \text{ m})(10 \text{ V}) = 1 \times 10^{-10} \text{ C}$$

Suponga que esta carga se debe a un exceso de iones  $Cu^{2+}$ . Se tiene  $Q_i = z_i F n_i$  [ecuación (13.14)], y la cantidad de  $Cu^{2+}$  en exceso es

$$n_i = Q_i/z_i F = (1 \times 10^{-10} \text{ C})/2(96485 \text{ C/mol}) = 5 \times 10^{-16} \text{ mol}$$

que es sólo  $3 \times 10^{-14}$  g de  $Cu^{2+}$ . Se concluye que *las cargas netas de fases de sistemas electroquímicos se deben a transferencias de cantidades de materia muy escasas para detectarse en forma química.*

La presencia de diferencias de potencial eléctrico entre fases afecta las ecuaciones termodinámicas porque la energía interna de una especie cargada depende del potencial eléctrico de

la fase en que está. Cuando las fases de un sistema electroquímico se juntan para formar el sistema, cantidades diminutas de transferencia de carga entre fases producen diferencias de potencial entre fases. Imagine un sistema hipotético en el cual no han ocurrido estas transferencias de carga, de modo que todas las fases tienen un potencial eléctrico de cero:  $\phi^\alpha = \phi^\beta = \dots = 0$ . Si se añaden  $dn_j$  moles de  $j$  a la fase  $\alpha$  de este sistema hipotético, la ecuación de Gibbs (4.75) da el cambio en la energía interna de la fase  $\alpha$  como

$$dU^\alpha = T dS^\alpha - P dV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha \quad \text{para } \phi^\alpha = 0 \quad (13.15)$$

donde el potencial químico  $\mu_j^\alpha$  es una función de  $T, P$  y la composición de la fase:  $\mu_j^\alpha = \mu_j^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots)$ .

Considere ahora el sistema real en el cual ocurren las transferencias de cargas entre fases para producir fases con potenciales eléctricos  $\phi^\alpha, \phi^\beta, \dots$ . Como se advirtió antes en esta sección, estas transferencias de carga corresponden a cantidades insignificantes de especies químicas transferidas, por lo que se considera que cada fase del sistema electroquímico real tiene la misma composición que la fase correspondiente del sistema hipotético con potenciales eléctricos iguales a cero.

Suponga que se añaden  $dn_j^\alpha$  moles de sustancia  $j$  a la fase  $\alpha$  del sistema electroquímico. ¿Cómo se compara  $dU^\alpha$  de este proceso con  $dU^\alpha$  en (13.15) para la adición de  $dn_j^\alpha$  al sistema con  $\phi^\alpha = 0$ ? La composición química de la fase  $\alpha$  es la misma en ambos procesos. La única diferencia es que el sistema hipotético contiene  $\phi^\alpha = 0$ , en tanto que el sistema real tiene  $\phi^\alpha \neq 0$ . La energía potencial eléctrica de una carga  $Q$  en una posición donde el potencial eléctrico es  $\phi$  es igual a  $\phi Q$  [ecuación (13.10)]. Si  $dQ_j^\alpha$  es la carga en los  $dn_j^\alpha$  moles añadidos, entonces esta carga tendrá energía potencial cero en el sistema hipotético donde  $\phi^\alpha = 0$  y tendrá una energía potencial eléctrica de  $\phi^\alpha dQ_j^\alpha$  en el sistema real. Esta energía potencial eléctrica contribuye al cambio  $dU^\alpha$  para el proceso de adición, de modo que  $dU^\alpha$  para el sistema real será igual a  $dU^\alpha$  de (13.15) más  $\phi^\alpha dQ_j^\alpha$ :

$$dU^\alpha = T dS^\alpha - P dV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \phi^\alpha dQ_j^\alpha \quad (13.16)$$

La carga  $dQ_j^\alpha$  es  $dQ_j^\alpha = z_j F dn_j^\alpha$  [ecuación (13.14)] y (13.16) se vuelve

$$dU^\alpha = T dS^\alpha - P dV^\alpha + (\mu_j^\alpha + z_j F \phi^\alpha) dn_j^\alpha \quad (13.17)$$

Note que  $\mu_j^\alpha$  es el mismo en (13.15) y (13.17), pues  $\mu_j^\alpha$  es una función de  $T, P$  y la composición, todas las cuales son las mismas en los dos sistemas. Así, las expresiones para  $\mu_j^\alpha$  obtenidas en capítulos anteriores se cumplen para  $\mu_j^\alpha$  en (13.17).

Si se considera la adición de cantidades infinitesimales de otras especies a la fase  $\alpha$ , el mismo razonamiento produce

$$dU^\alpha = T dS^\alpha - P dV^\alpha + \sum_i (\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha) dn_i^\alpha \quad (13.18)$$

La ecuación (13.18) muestra que la presencia de un potencial eléctrico distinto de cero  $\phi^\alpha$  en la fase  $\alpha$  causa que el potencial químico  $\mu_i^\alpha$  sea sustituido por  $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  en la ecuación de Gibbs para  $dU^\alpha$ . La cantidad  $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  se denomina **potencial electroquímico**  $\tilde{\mu}_i^\alpha$ :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (13.19)^*$$

(El símbolo sobre la  $\mu$  se llama tilde.) Como  $z_i F$  es la carga molar de la especie  $i$ , la ecuación (13.10) muestra que *el potencial electroquímico  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  es la suma del potencial químico  $\mu_i^\alpha$  y la energía potencial electrostática  $z_i F \phi^\alpha$  de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$ .*

Con las definiciones  $H \equiv U + PV$ ,  $A \equiv U - TS$ , y  $G \equiv U + PV - TS$  y (13.18), se observa que  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  sustituye a  $\mu_i^\alpha$  en las ecuaciones de Gibbs para  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$ . Así, para encontrar las ecuaciones termodinámicas correctas de un sistema electroquímico, se toman las ecuaciones termodinámicas para el correspondiente sistema no electroquímico (todos los  $\phi$  iguales a 0) y se reemplazan los potenciales químicos  $\mu_i^\alpha$  por los potenciales electroquímicos  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ . Cuando  $\phi^\alpha = 0$  en (13.19),  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  se reduce al potencial químico ordinario  $\mu_i^\alpha$ .

En sistemas no electroquímicos, las condiciones de equilibrio de fases y de equilibrio químico son  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  y  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  [ecuaciones (4.88) y (4.98)]. Como  $\mu_i^\alpha$  se va a reemplazar por  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  en todas las ecuaciones termodinámicas para sistemas electroquímicos, se concluye que:

En un sistema electroquímico cerrado, la condición de equilibrio de fase para dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en contacto es que

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (13.20)^*$$

para cada sustancia  $i$  presente en ambas fases. En un sistema electroquímico cerrado, la condición de equilibrio químico es

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (13.21)$$

donde las  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos en la reacción.

Si la sustancia  $i$  está ausente de la fase  $\beta$  pero presente en la fase  $\alpha$ , entonces  $\tilde{\mu}_i^\beta$  no necesita ser igual a  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  en el equilibrio de fases [ecuación (4.91)]. Si  $i$  está presente en las fases  $\alpha$  y  $\delta$  pero estas fases están separadas por una fase en la cual  $i$  está ausente, entonces  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  no necesita ser igual a  $\tilde{\mu}_i^\delta$  en equilibrio de fases. Un ejemplo son dos piezas de metal sumergidas en la misma solución pero no en contacto directo;  $\tilde{\mu}$  de los electrones en un metal no necesita ser igual a  $\tilde{\mu}$  de los electrones en el segundo metal.

Como  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  [ecuación (13.19)], la condición de equilibrio de fases (13.20) da

$$\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta \quad (13.22)$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad (13.23)$$

Esta importante ecuación relaciona  $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta$  (la diferencia en potenciales químicos en equilibrio de la especie  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ) con  $\phi^\beta - \phi^\alpha$  (la diferencia de potencial eléctrico entre las fases). Si la diferencia de potencial interfase es cero, entonces  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  en equilibrio, como en los capítulos anteriores. Para especies no cargadas,  $z_i$  es cero y  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ . Para especies cargadas, cuanto mayor el valor de  $|\phi^\beta - \phi^\alpha|$ , tanto mayor la diferencia  $|\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta|$ . En la figura 13.3(a) y b), un pedazo de Zn se sumerge en una solución muy diluida de  $\text{ZnSO}_4$ . Los iones de zinc fluyen del metal a la solución, lo que produce una diferencia potencial entre las fases. El flujo continúa hasta que  $\phi^\beta - \phi^\alpha$  es lo bastante grande para satisfacer (13.23), lo que iguala los potenciales electroquímicos de  $\text{Zn}^{2+}$  en las dos fases.

La condición de equilibrio químico (13.21) es  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$ . Considere el caso especial en el que todas las especies cargadas que participan en la reacción ocurren en la misma fase, la fase  $\alpha$ . La sustitución de  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  [ecuación (13.19)] en  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$  da  $\sum_i \nu_i \mu_i + F \phi^\alpha \sum_i \nu_i z_i = 0$ . La carga total permanece sin cambio en una reacción química, por lo que  $\sum_i \nu_i z_i = 0$ . [Por ejemplo, para  $2\text{Fe}^{3+}(ac) + \text{Zn}(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{Fe}^{2+}(ac)$ , se tiene  $\sum_i \nu_i z_i = -2(3) - 1(0) + 1(2) + 2(2) = 0$ .] Por tanto, la condición de equilibrio químico es

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{todas las especies cargadas en la misma fase} \quad (13.24)$$

El valor de  $\phi^\alpha$  es entonces irrelevante cuando todas las especies cargadas ocurren en la misma fase. Esto tiene sentido, pues el nivel de referencia de potencial eléctrico es arbitrario y se toma  $\phi^\alpha = 0$  si se desea.

En los capítulos 10 y 11 se consideraron potenciales químicos y equilibrios químicos para iones en soluciones de electrolito. Todas las especies cargadas estuvieron presentes en la misma fase, por lo que no hubo necesidad de considerar los potenciales electroquímicos.

## Resumen

En un sistema electroquímico (con diferencias de potencial eléctrico entre fases), los potenciales electroquímicos  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  sustituyen a los potenciales químicos en todas las ecuaciones termodinámicas. Por ejemplo, la condición de equilibrio de fases es la igualdad de potenciales electroquímicos:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ . El potencial electroquímico de la sustancia  $i$  en la fase  $\alpha$  está dado por  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ , donde  $z_i F$  es la carga molar de la especie  $i$ ,  $\phi^\alpha$  es el potencial eléctrico de la fase  $\alpha$  y  $\mu_i^\alpha$  es el potencial químico de  $i$  en  $\alpha$ ;  $z_i$  (un entero) es el número de carga de la especie  $i$ , y  $F$  es la constante de Faraday (la carga por moles de protones). Como los cambios en la composición química que acompañan al desarrollo de diferencias de potencial de interfase son en extremo pequeños, el potencial químico  $\mu_i^\alpha$  en un sistema electroquímico es el mismo

que el potencial químico  $\mu_i^\alpha$  en el sistema químico correspondiente sin diferencias de potencial entre fases. Por ejemplo,  $\mu_i^\alpha$  de un ion en solución en un sistema electroquímico está dada por la ecuación (10.40).

## 13.4 CELDAS GALVÁNICAS

### Celdas galvánicas

Si se une una pieza de alambre a un dispositivo que produce una corriente eléctrica en dicho alambre, es posible usar la corriente en trabajo útil. Por ejemplo, se puede poner el alambre que conduce la corriente en un campo magnético; esto produce una fuerza sobre el alambre, lo que da lugar a un motor. En un alambre de resistencia  $R$  que conduce una corriente  $I$ , hay una diferencia de potencial eléctrico  $\Delta\phi$  entre sus extremos, donde  $\Delta\phi$  está dada por la “ley de Ohm” [ecuación (15.54)] como  $|\Delta\phi| = IR$ . Esa diferencia de potencial corresponde a un campo eléctrico en el alambre, lo cual causa que fluyan los electrones. Para generar una corriente en el alambre se requiere un dispositivo que mantenga una diferencia de potencial eléctrica entre sus **terminales** de salida. Todo dispositivo de este tipo se denomina **fuerza de fuerza electromotriz (fem)**. Al conectar un alambre a las terminales de una fuente de fem se produce una corriente  $I$  en el alambre (figura 13.5).

La **fuerza electromotriz (fem)**  $\mathcal{E}$  de una fuente de fem se define como la diferencia de potencial entre sus terminales cuando la resistencia  $R$  de la carga unida a las terminales tiende a infinito y en consecuencia la corriente tiende a cero. *La fem es entonces la diferencia de potencial en circuito abierto entre las terminales.* (La diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre las terminales en la figura 13.5 depende del valor de la corriente  $I$  que fluye a través del circuito, pues la fuente de fem tiene una resistencia interna  $R_{\text{int}}$  y la caída de potencial  $IR_{\text{int}}$  reduce  $\Delta\phi$  entre las terminales por debajo de la  $\Delta\phi$  en circuito abierto.) A pesar de su nombre, la fem no es una fuerza sino una diferencia de potencial.

Un tipo de fuerza de fem es un generador eléctrico. En este caso, una fuerza mecánica mueve un alambre metálico a través de un campo magnético. Este campo ejerce una fuerza sobre los electrones en el metal, lo que produce una corriente eléctrica y una diferencia de potencial entre los extremos del alambre. Un generador eléctrico convierte energía mecánica en energía eléctrica.

Otro tipo de fuente de fem es una **celda galvánica** (o **voltaica**). Éste es un sistema electroquímico multifase en el cual las diferencias del potencial de interfase resultan en una diferencia de potencial neta entre las terminales. Las diferencias de potencial entre fases resultan de las transferencias de especies químicas entre fases, y la celda galvánica convierte energía química en energía eléctrica. Las fases de una celda galvánica tienen que ser conductores eléctricos; de otra forma no podría fluir una corriente continua en la figura 13.5.

Como sólo se miden con facilidad las diferencias de potencial entre piezas de materia químicamente idénticas (sección 13.2), se especifica que las dos terminales de una celda galvánica están hechas del mismo metal. De otro modo no podría medirse la fem de la celda, que es la diferencia de potencial en circuito abierto entre las terminales. Suponga que las terminales  $\alpha$  y  $\delta$  de una celda están hechas de cobre y que la diferencia de potencial entre las terminales (el “voltaje”) es 2 V. En sentido estricto, las composiciones químicas de las terminales difieren, pues también lo hacen las cargas en las terminales. Sin embargo, como se muestra en la sección 13.3, la diferencia entre composición química es tan pequeña que se puede ignorar y considerar iguales las composiciones de las terminales. Como  $\mu_i^\alpha$  es una función de  $T$ ,  $P$  y la composición (pero no de  $\phi^\alpha$ ), se concluye que en una celda galvánica cuyas terminales  $\alpha$  y  $\delta$  están hechas del mismo metal, y están a las mismas  $T$  y  $P$ , el potencial químico de una especie es el mismo en cada terminal:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\delta$ .

Las terminales metálicas de una celda galvánica son *conductores electrónicos*, lo que significa que la corriente se transporta por electrones. Suponga que todas las fases de la celda galvánica fueran conductores electrónicos. Por ejemplo, la celda puede ser  $\text{Cu}'|\text{Zn}|\text{Ag}|\text{Cu}''$ , que es una abreviatura de una terminal de cobre  $\text{Cu}'$  unida a un pedazo de Zn unido a un pedazo de Ag unido a una segunda terminal de cobre  $\text{Cu}''$ . Como los electrones tienen la libertad de moverse entre todas las fases, la condición de equilibrio de fases  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$  [ecuación (13.20)] muestra que  $\tilde{\mu}(e^-)$  (el potencial electroquímico de electrones) es el mismo en todas las fases de la celda en circuito abierto. En particular,  $\tilde{\mu}(e^- \text{ en Cu}') = \tilde{\mu}(e^- \text{ en Cu}'')$ . El uso de  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  [ecuación (13.19)] da

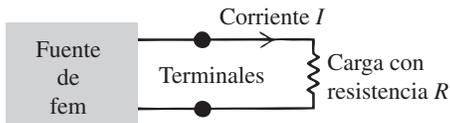


Figura 13.5

Fuente de fem unida a una carga.

$$\mu(e^- \text{ en Cu}') - F\phi(\text{Cu}') = \mu(e^- \text{ en Cu}'') - F\phi(\text{Cu}'')$$

Como las terminales  $\text{Cu}'$  y  $\text{Cu}''$  tienen la misma composición química, se sigue que  $\mu(e^- \text{ en Cu}') = \mu(e^- \text{ en Cu}'')$ . Por tanto,  $\phi(\text{Cu}') = \phi(\text{Cu}'')$ . Las terminales tienen el mismo potencial eléctrico en circuito abierto y la fem de la celda es cero. Se concluye que una celda galvánica debe tener al menos una fase impermeable a electrones. Esto permite que  $\tilde{\mu}(e^-)$  difiera entre las dos terminales.

La corriente en la fase impermeable a electrones debe transportarse por iones. Lo más común es que el conductor iónico en una celda galvánica sea una solución del electrolito. Otras posibilidades incluyen una sal molida y una sal sólida a una temperatura lo bastante alta para permitir que los iones se muevan a través del sólido a una velocidad útil. Las baterías de los marcapasos del corazón suelen usar  $\text{LiI}$  sólido como conductor iónico.

En resumen, una celda galvánica tiene terminales hechas del mismo metal, todas sus fases son conductores eléctricos, tiene al menos una fase que es un conductor iónico (pero no un conductor electrónico) y permite que la carga eléctrica se transfiera con facilidad entre fases. La celda galvánica se simboliza con T-E-I-E'-T' (figura 13.6), donde T y T' son las terminales, I es el conductor iónico, y E y E' son dos piezas de metal (denominadas **electrodos**) que hacen contacto con el conductor iónico. La corriente se transporta mediante electrones en T, T', E y E', y por medio de iones en I.

### La celda de Daniell

Un ejemplo de celda galvánica es la celda de Daniell (figura 13.7), usada en los primeros días de la telegrafía. En esta celda, una barrera cerámica porosa separa un compartimiento que contiene una barra de Zn en una solución de  $\text{ZnSO}_4$  de un compartimiento que contiene una barra de Cu en una solución de  $\text{CuSO}_4$ . Los *electrodos* de Cu y Zn se unen a los alambres  $\text{Cu}'$  y  $\text{Cu}''$ , los cuales son las *terminales*. La barrera porosa evita la mezcla extensiva de la solución mediante corrientes de convección, aunque permite que los iones pasen de una solución a la otra.

Considere primero el estado en circuito abierto, con las terminales no conectadas a una carga [figura 13.7a)]. En el electrodo Zn se establece un equilibrio entre los iones acuosos  $\text{Zn}^{2+}$  y los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en el metal (como se vio en la sección 13.2):  $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ . Al sumar esta ecuación a la ecuación para el equilibrio entre los iones de zinc y los átomos de zinc en el metal de zinc,  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{Zn}) + 2e^-(\text{Zn})$ , se puede escribir el equilibrio en la interfase Zn– $\text{ZnSO}_4(\text{ac})$  como  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^-(\text{Zn})$ . Como la diferencia de potencial entre el electrodo Zn y la solución  $\text{ZnSO}_4$  no es medible, no se conoce si la posición de equilibrio para una concentración dada de  $\text{ZnSO}_4$  deja al Zn a un potencial mayor o inferior que la solución. Se supone que hay una pérdida neta de  $\text{Zn}^{2+}$  hacia la solución, lo que deja una carga negativa en el Zn y el Zn a un potencial inferior que la solución:  $\phi(\text{Zn}) < \phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac})$ . Aunque no se conoce la diferencia del potencial  $\phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac}) - \phi(\text{Zn})$  las fem de la tabla 13.1 en la sección 13.7 indican que la diferencia de potencial suele ser del orden de 1 o 2 volts. Como se advirtió en la sección 13.3, la cantidad de  $\text{Zn}^{2+}$  transferida entre el metal y la solución es demasiado pequeña para detectarse mediante análisis químico.

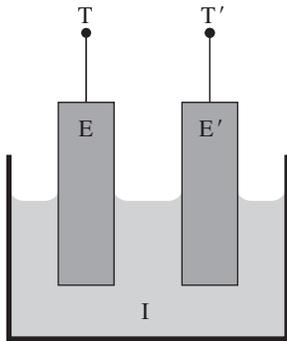


Figura 13.6

Una celda galvánica consiste en las terminales T y T', los electrodos E y E', y un conductor iónico I.

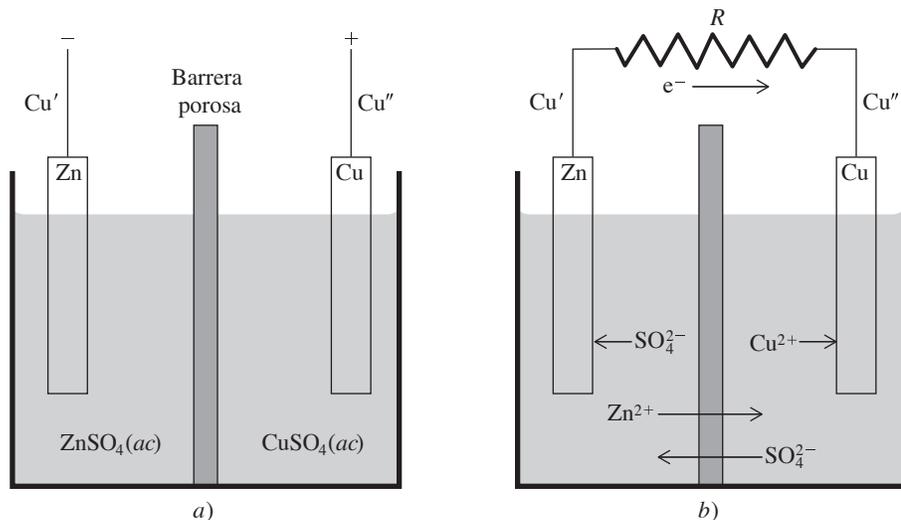


Figura 13.7

Celda de Daniell. a) Estado en circuito abierto. b) Estado en circuito cerrado.

Un equilibrio similar ocurre en la interfase Cu-CuSO<sub>4</sub>(ac). Sin embargo, Cu es un metal menos activo que Zn y tiene una tendencia mucho menor hacia la solución. [Si se sumerge una barra de Zn en una solución de CuSO<sub>4</sub>, el Cu metálico de inmediato se deposita sobre el Zn y el Zn entra en solución: Cu<sup>2+</sup>(ac) + Zn → Cu + Zn<sup>2+</sup>(ac). Si se sumerge una barra de Cu en una solución de ZnSO<sub>4</sub>, se deposita una cantidad no detectable de Zn sobre el Cu. La constante de equilibrio para la reacción Cu<sup>2+</sup>(ac) + Zn ⇌ Cu + Zn<sup>2+</sup>(ac) es en extremo grande.] Se espera entonces que, en concentraciones comparables de CuSO<sub>4</sub> y ZnSO<sub>4</sub>, el electrodo de Cu en equilibrio tenga una carga negativa más pequeña que el electrodo Zn e incluso una carga positiva (correspondiente a una ganancia neta de iones de Cu<sup>2+</sup> de la solución). Por tanto, se asumirá que el potencial eléctrico en equilibrio del Cu es mayor que el de la solución acuosa CuSO<sub>4</sub>:  $\phi(\text{Cu}) > \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac})$ .

En la unión entre la terminal de Cu' y el electrodo Zn en la figura 13.7a) hay un intercambio de equilibrio de electrones que produce una diferencia de potencial entre estas fases. Como no se puede medir la diferencia de potencial entre dos fases de composición diferente, el valor de esta diferencia de potencial no se conoce, aunque es probable que  $\phi(\text{Cu}') < \phi(\text{Zn})$ , como en la figura 13.3d).

No hay diferencia de potencial entre el electrodo de Cu y la terminal Cu'', pues están en contacto y tienen la misma composición química. De manera más formal,  $\mu(e^- \text{ en Cu}) = \mu(e^- \text{ en Cu}'')$ ; la ecuación (13.23) da entonces  $\phi(\text{Cu}) = \phi(\text{Cu}'')$ .

Hay una diferencia de potencial en la unión de las soluciones ZnSO<sub>4</sub> y CuSO<sub>4</sub>. Esta diferencia de potencial es pequeña en comparación con las otras diferencias de potencial en la interfase de la celda, y por ahora se ignorará, tomando  $\phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac}) = \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac})$ . En la sección 13.8 se analiza esta diferencia de potencial de unión líquida.

La fem de las celdas se define como la diferencia de potencial en circuito abierto entre las terminales de la celda:  $\mathcal{E} \equiv \phi(\text{Cu}'') - \phi(\text{Cu}') = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}')$ . Al sumar y restar  $\phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac})$ ,  $\phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac})$  y  $\phi(\text{Zn})$  en el lado derecho de esta ecuación, se obtiene

$$\mathcal{E} = [\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac})] + [\phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac}) - \phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac})] + [\phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac}) - \phi(\text{Zn})] + [\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{Cu}')] \quad (13.25)$$

La fem de la celda es la suma de las diferencias del potencial en las siguientes interfases entre fases: Cu-CuSO<sub>4</sub>(ac), CuSO<sub>4</sub>(ac)-ZnSO<sub>4</sub>(ac), ZnSO<sub>4</sub>(ac)-Zn, Zn-Cu'. A partir del análisis anterior, el primer término entre corchetes del lado derecho de (13.25) es positivo, el segundo término es insignificante, el tercero es positivo y el cuarto es positivo. Por tanto,  $\mathcal{E} \equiv \phi(\text{Cu}'') - \phi(\text{Cu}')$  es positiva, y la terminal unida al electrodo de Cu está a un potencial mayor que la terminal unida a Zn. Esto se indica mediante los signos + y - en la figura 13.7.

Es posible escribir una expresión para la diferencia de potencial en circuito abierto en cada interfase. La ecuación (13.23) aplicada a los iones Cu<sup>2+</sup> en la interfase de Cu-CuSO<sub>4</sub>(ac) da

$$\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac}) = [\mu^{\text{ac}}(\text{Cu}^{2+}) - \mu^{\text{Cu}}(\text{Cu}^{2+})]/2F$$

donde los superíndices ac y Cu indican las fases CuSO<sub>4</sub> acuosas y de Cu. Advierta que  $\Delta\phi$  en la frontera de fase de Cu-CuSO<sub>4</sub>(ac) está determinada por los potenciales químicos de Cu<sup>2+</sup> en Cu y en CuSO<sub>4</sub> acuoso, y estos potenciales químicos son independientes del estado eléctrico de las fases. Por tanto, el equilibrio  $\Delta\phi$  es independiente de la presencia o ausencia de contactos con otras fases.

Considere ahora lo que sucede cuando se complementa el circuito para la celda de Daniell con la unión de un resistor metálico  $R$  entre las terminales [figura 13.7b)]. La terminal de Cu' (unida a Zn) está a un potencial inferior que la terminal de Cu'' (unida a Cu), por lo que los electrones se ven obligados a fluir a través de  $R$  de Cu' a Cu''. [Se observó después de la ecuación (13.12) que los electrones se mueven de manera espontánea de regiones de bajo potencial eléctrico a electrones de alto potencial eléctrico en tanto las regiones tengan la misma composición química, por lo que sólo la diferencia en el potencial eléctrico influye en el flujo.] Cuando los electrones dejan la terminal de Cu' se perturba el equilibrio en la interfase Cu'-Zn, lo que causa que los electrones fluyan hacia afuera de Zn hacia Cu'. Esto perturba el equilibrio Zn ⇌ Zn<sup>2+</sup>(ac) + 2e<sup>-</sup>(Zn) en la interfase Zn-ZnSO<sub>4</sub>(ac) y provoca que más Zn vaya a la solución, lo que deja electrones detrás en el Zn para compensar los electrones que salen del Zn. El flujo de electrones hacia electrodos de Cu desde el circuito externo provoca que iones Cu<sup>2+</sup> de

la solución de  $\text{CuSO}_4$  se combinan con electrones en el metal Cu y se depositan como átomos de Cu en el electrodo de Cu:  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Cu}) \rightarrow \text{Cu}$ .

En la región alrededor del electrodo de Cu, en la solución de  $\text{CuSO}_4$  se agotan los iones positivos ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mientras que la región alrededor del electrodo Zn se enriquece de iones positivos ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Esto causa un flujo de iones positivos a través de las soluciones desde el electrodo Zn hasta el electrodo Cu; al mismo tiempo se desplazan iones negativos hacia el electrodo Zn [figura 13.7b)]. La corriente se transporta a través de la solución en los iones  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Durante la operación de la celda ocurren las reacciones electroquímicas  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Zn})$  y  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Cu}) \rightarrow \text{Cu}$ . Se denominan **reacciones medias** de la celda. También hay un proceso de flujo de electrones  $2\text{e}^-(\text{Zn}) \rightarrow 2\text{e}^-(\text{Cu})$ . La adición de este proceso de flujo y las dos reacciones medias produce la reacción de celda galvánica total:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}$ . El electrodo Zn más su solución asociada  $\text{ZnSO}_4$  forman una **media celda**; de igual modo, Cu y el  $\text{CuSO}_4$  acuoso forman una segunda media celda. Hasta ahora, la palabra “electrodo” ha denotado la pieza de metal que se sumerge en una solución en una media celda. A menudo, sin embargo, el término **electrodo** se refiere a la media celda consistente en metal más la solución.

La **oxidación** es una pérdida de electrones. La **reducción** es una ganancia de electrones. La reacción media  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Zn})$  es una oxidación. La reacción media  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Cu}) \rightarrow \text{Cu}$  es una reducción. Si se ponen en contacto las especies Cu, Zn,  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  y  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$  entre sí, ocurriría la reacción de oxidación-reducción (redox)  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ . En la celda de Daniell, las partes de oxidación y reducción de esta reacción ocurren en diferentes sitios conectados mediante un alambre a través del cual se obliga a fluir a los electrones. La separación de las reacciones medias de oxidación y reducción permite que la energía química de la reacción se convierta en energía eléctrica.

Se define el **ánodo** como el electrodo en el cual ocurre la oxidación y el **cátodo** como el electrodo en el que se presenta la reducción. En la celda de Daniell, Zn es el ánodo.

La condición de circuito abierto [figura 13.7a)] de la celda de Daniell no es una situación estable. La lenta difusión de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución de  $\text{ZnSO}_4$  a la larga permite que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  entren en contacto con el electrodo Zn, para causar la reacción redox espontánea  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$  directamente, sin flujo de electrones a través de un alambre. Esto destruiría la celda. Por esta razón, la celda de Daniell no puede dejarse en circuito abierto. En cambio, se mantiene conectado un resistor entre las terminales. Advierta de la figura 13.7b) que, cuando opera la celda, el campo eléctrico en la solución obliga a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a alejarse de la solución  $\text{ZnSO}_4$ , lo que evita que alcancen el electrodo Zn. Muchas celdas galvánicas modernas (baterías) tienen reacciones medias que implican sales insolubles (véase la sección 13.10). Esto permite a la celda mantenerse en circuito abierto.

## Diagramas de celdas y convenciones IUPAC

Una celda galvánica se representa mediante un **diagrama** en el cual se usan las siguientes convenciones. Una línea vertical indica una frontera de fase. La frontera de fase entre dos líquidos visibles se indica por medio de una línea vertical discontinua o punteada. Dos especies presentes en la misma fase se separan con una coma.

El diagrama de la celda de Daniell (figura 13.7) es



(La terminal Cu'' y el electrodo Cu forman una sola fase.) La terminal Cu' a menudo se omite del diagrama de celda. Por integridad se incluyen en el diagrama las molalidades de  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$ .

Las siguientes convenciones IUPAC definen la fem de celda y la reacción de celda para un diagrama de celda determinado:

A) La **fem de celda**  $\mathcal{E}$  se define como

$$\mathcal{E} \equiv \phi_D - \phi_I \quad (13.27)^*$$

donde  $\phi_D$  y  $\phi_I$  son los potenciales eléctricos en circuito abierto de las terminales de los lados derecho e izquierdo del diagrama de celda. “Derecho” e “izquierdo” nada tienen que ver con el arreglo físico de la celda en la mesa del laboratorio.

B) La **reacción de celda** se define para incluir la oxidación en el electrodo en el lado izquierdo del diagrama de celda y la reducción en el electrodo en el lado derecho.

Para el diagrama de celda (13.26), la convención A produce  $\mathcal{E} = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}')$ . Se señaló antes que  $\phi(\text{Cu})$  es mayor que  $\phi(\text{Cu}')$ , de modo que  $\mathcal{E}$  para (13.26) es positiva. Para molalidades  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$  cercanas a 1 mol/kg, los experimentos dan  $\mathcal{E}_{(13.26)} = 1.1$  V. Para (13.26), la convención B da la reacción media en el electrodo izquierdo como  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ , y la del electrodo derecho, como  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ . La reacción total para (13.26) es  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  [que es la reacción de celda espontánea cuando la celda de Daniell se conecta a una carga; figura 13.7b)].

Suponga que se escribe el diagrama de celda como

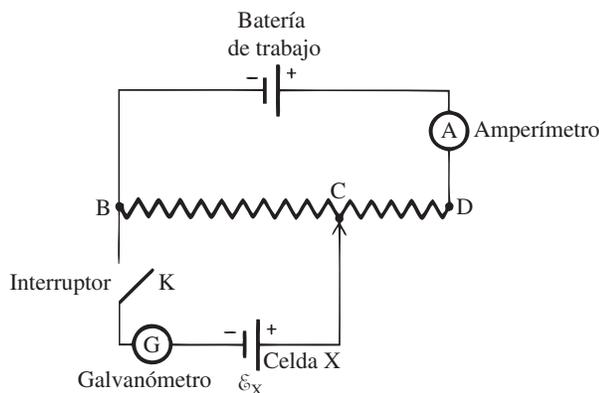


Entonces la convención A produce  $\mathcal{E}_{(13.28)} = \phi(\text{Cu}') - \phi(\text{Cu})$ . Como  $\phi(\text{Cu}) > \phi(\text{Cu}')$ , la fem para este diagrama es negativa:  $\mathcal{E}_{(13.28)} = -1.1$  V. La convención B da las reacciones medias para (13.28) como  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$  y  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ . La reacción total para (13.28) es  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ , la cual es la inversa de la reacción de celda de Daniell espontánea.

Una fem positiva para un diagrama de celda significa que la reacción de celda correspondiente a este diagrama ocurrirá de manera espontánea cuando las celdas se conecten a una carga. Esto se debe a que la oxidación (pérdida de electrones) en el electrodo izquierdo envía electrones que fluyen fuera de este electrodo hacia el electrodo de la derecha, y los electrones fluyen de manera espontánea de la  $\phi$  baja a la alta; por tanto,  $\phi_D > \phi_I$  y  $\mathcal{E} > 0$ .

### Medición de las fem de celda

La fem de una celda galvánica se mide con exactitud mediante un *potenciómetro* (figura 13.8). Aquí, la fem  $\mathcal{E}_X$  de la celda X está balanceada por medio de una diferencia de potencial opuesta  $\Delta\phi_{op}$ , de modo que la corriente a través de la celda sea igual a cero. La medición de  $\Delta\phi_{op}$  da  $\mathcal{E}_X$ .



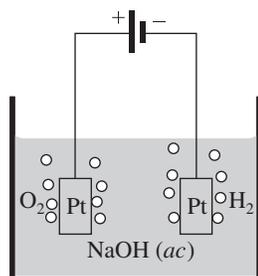
**Figura 13.8**

Potenciómetro.

El resistor entre B y D es un alambre uniforme de resistencia total  $R$ . Se ajusta el punto de contacto C hasta que el galvanómetro G no muestra deflexión cuando se cierra la llave K, lo que indica que pasa corriente cero a través de la celda X. Cuando no fluye corriente a través de la celda cuando la llave está cerrada, la terminal negativa de la celda está al mismo potencial que el punto B, y la terminal positiva de la celda está al mismo potencial que el punto C. En consecuencia, cuando se alcanza el equilibrio, la caída de potencial a través del resistor CB es igual a la caída de potencial de corriente cero a través de las terminales de la celda, que es fem de la celda  $\mathcal{E}_X$ . La ley de Ohm (15.54) produce  $\mathcal{E}_X = |\Delta\phi_{op}| = IR_X$ , donde  $I$  es la corriente en la parte superior del circuito y  $R_X$  es la resistencia del alambre entre B y C; se tiene  $R_X = (\overline{BC}/\overline{BD})R$ . La medición de  $I$  y  $R_X$  permite encontrar  $\mathcal{E}_X$ .

En la práctica, el circuito se balancea dos veces, una con la celda X y otra con la celda estándar S de fem  $\mathcal{E}_S$  conocida con exactitud en lugar de X. Sean  $R_S$  y  $R_X$  las resistencias necesarias para balancear  $\mathcal{E}_S$  y  $\mathcal{E}_X$ . Entonces  $\mathcal{E}_S = IR_S$  y  $\mathcal{E}_X = IR_X$ . (Como no fluye corriente a través de S o X, la corriente  $I$  no cambia cuando se cambia la celda.) Se tiene  $\mathcal{E}_X/\mathcal{E}_S = R_X/R_S$ , lo cual permite determinar  $\mathcal{E}_X$ .

Cuando el potenciómetro en la figura 13.8 está sólo infinitesimalmente fuera de balance, fluye una corriente infinitesimal a través de la celda X. Se mantiene el equilibrio en cada frontera de fase en la celda, y la reacción de celda ocurre de manera reversible. La velocidad de reacción de celda irreversible es infinitesimal, y se requiere un tiempo infinito para efectuar



**Figura 13.9**

Celda electrolítica. Los electrones fluyen desde la fuente fem hacia el electrodo del lado derecho donde una reducción produce  $H_2$ .

una cantidad de reacción no infinitesimal. Cuando se extrae una corriente no infinitesimal de la celda, como en la figura 13.7b), la reacción de celda ocurre de manera irreversible.

Los voltímetros digitales electrónicos han hecho obsoletos a los potenciómetros, pues los primeros miden las fem de celdas mientras se extrae una corriente insignificante.

### Celdas electrolíticas

En una celda galvánica, una reacción química produce un flujo de corriente eléctrica; la energía química se convierte en energía eléctrica. En una **celda electrolítica**, un flujo de corriente produce una reacción química; la energía eléctrica de una fuente externa se convierte en energía química.

En la figura 13.9 se muestra una celda electrolítica. Dos electrodos de Pt se unen a las terminales de una fuente fem (por ejemplo, una celda galvánica o un generador de cd). Los electrodos de Pt se sumergen en una solución acuosa de NaOH. Los electrones fluyen hacia el electrodo Pt negativo desde la fuente de fem y se libera  $H_2$  en este electrodo:  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ . En el electrodo positivo se libera  $O_2$ :  $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ . Al duplicar la primera reacción media y sumarla a la segunda se obtiene la reacción de electrólisis total  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ .

Las mismas definiciones de ánodo y cátodo se aplican para celdas electrolíticas y para celdas galvánicas. Por tanto, el cátodo en la figura 13.9 es el electrodo negativo. En una celda galvánica, el cátodo es el electrodo positivo.

Los elementos Al, Na y  $F_2$  se preparan comercialmente mediante la electrólisis de  $Al_2O_3$  fundido, NaCl fundido y HF líquido. La electrólisis también se usa para depositar un metal sobre otro.

El término **celda electroquímica** indica una celda ya sea galvánica o electrolítica. Las celdas galvánicas y electrolíticas son muy diferentes, y este capítulo trata sobre todo con celdas galvánicas.

## 13.5 TIPOS DE ELECTRODOS REVERSIBLES

La termodinámica de equilibrio se aplica sólo a procesos reversibles. Para aplicar la termodinámica a las celdas galvánicas (sección 13.6), se requiere que la celda sea reversible. Considere una celda con una fem balanceada en un potenciómetro (figura 13.8). Si la celda es reversible, los procesos que ocurren en la celda cuando el punto de contacto C se mueve ligeramente hacia la derecha deben ser los inversos de los procesos que ocurren cuando C se mueve un poco hacia la izquierda.

En la celda de Daniell, cuando C se mueve un poco hacia la izquierda, la caída de potencial a través de BC se vuelve un poco menor que la fem de la celda, y la celda funciona como celda galvánica con Zn que va hacia la solución como  $Zn^{2+}$  en el electrodo de zinc y  $Cu^{2+}$  que se deposita como Cu en el electrodo de cobre. Cuando C se mueve un poco hacia la derecha, la fem aplicada externamente es un poco mayor que la fem de la celda de Daniell, por lo que la dirección de flujo de corriente a través de la celda se invierte. La celda funciona entonces como celda electrolítica, con Zn que se deposita en el electrodo de zinc y Cu que va hacia la solución en el electrodo de cobre. Así, se invierten las reacciones del electrodo.

A pesar de esto, la celda de Daniell no es reversible. La irreversibilidad surge en la unión líquida. (Una **unión líquida** es la interfase entre dos soluciones de electrolito miscibles.) Cuando la celda de Daniell funciona como celda galvánica, los iones  $Zn^{2+}$  se mueven hacia la solución  $CuSO_4$  [figura 13.7b)]. Sin embargo, cuando la fem de la celda se anula por una fem externa que invierte la dirección de la corriente, el inverso de corriente en la solución significa que los iones  $Cu^{2+}$  se dirigirán hacia la solución de  $ZnSO_4$ . Como estos procesos en la unión líquida no son inversos entre sí, la celda es irreversible.

Para tener reversibilidad en un electrodo, todos los reactivos y productos de reacción media de electrodo deben estar presentes en él. Por ejemplo, si se tuviera una celda en la que uno de sus electrodos fuera Zn sumergido en una solución acuosa de NaCl, entonces, cuando los electrones salieran de este electrodo, la reacción media sería  $Zn \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$ , mientras que cuando el alambre del potenciómetro se mueve en la dirección opuesta y los electrones se dirigen al electrodo Zn, la reacción media es  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-(ac)$ , pues no hay  $Zn^{2+}$  para depositarse de la solución. La reversibilidad requiere la presencia de  $Zn^{2+}$  en la solución alrededor del electrodo Zn.

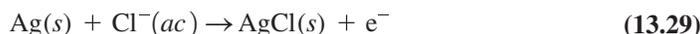
Los principales tipos de electrodos reversibles (medias celdas) son

1. **Electrodos metal/metal-ion.** Aquí, un metal M está en equilibrio electroquímico con una solución que contiene iones  $M^{z+}$ . La reacción media es  $M^{z+} + z_+e^- \rightleftharpoons M$ . Entre los

ejemplos se incluyen  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$  y  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ . No pueden usarse metales que reaccionan con el solvente. Los metales del grupo 1 y la mayoría del grupo 2 (Na, Ca...) reaccionan con agua; el zinc reacciona con soluciones ácidas acuosas. En ciertos metales debe usarse  $\text{N}_2$  para remover aire de la celda y evitar la oxidación del metal por el  $\text{O}_2$  disuelto.

- Electrodos de amalgama.** Una *amalgama* es una solución de metal en Hg líquido. En un electrodo de amalgama, una amalgama de metal M está en equilibrio con una solución que contiene iones  $\text{M}^{z+}$ . El mercurio no participa en la reacción del electrodo, la cual es  $\text{M}^{z+}(\text{soln}) + z_+e^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{Hg})$ , donde  $\text{M}(\text{Hg})$  indica M disuelto en Hg. En electrodos de amalgama se usan metales activos como Na o Ca.
- Electrodos redox.** Todo electrodo implica una reacción media de oxidación-reducción. Sin embargo, por costumbre, el término “electrodo redox” se refiere sólo a un electrodo cuya reacción media redox está entre dos especies presentes en la misma solución. El metal que se sumerge en esta solución sirve sólo para suministrar o aceptar electrones. Por ejemplo, un alambre de Pt sumergido en una solución que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  es un electrodo redox cuya reacción media es  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ . El diagrama de media celda es  $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ . Otro ejemplo es  $\text{Pt}|\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$ .
- Electrodos de metal-sal insoluble.** En este caso, un metal M está en contacto con una de sus muy ligeramente solubles sales  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  y con una solución saturada con  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  y que contiene una sal soluble con el anión  $\text{X}^{z-}$ .

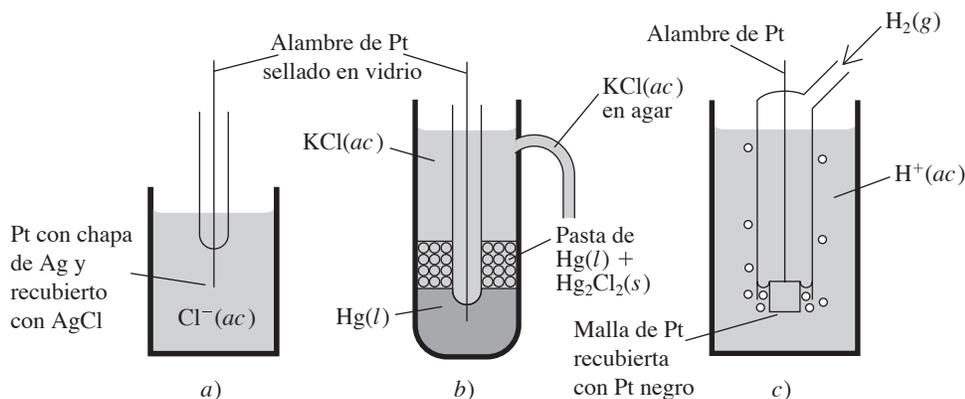
Por ejemplo, el **electrodo de plata-cloruro de plata** [figura 13.10a)] consiste en metal de Ag, AgCl sólido y una solución que contiene iones  $\text{Cl}^-$  (por ejemplo, de KCl o HCl) y saturado con AgCl. Hay tres fases presentes y el electrodo suele simbolizarse mediante  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-(\text{ac})$ . Una manera de preparar este electrodo es mediante la electrodeposición de una capa de Ag sobre un pedazo de Pt, seguida de la conversión electrolítica de una parte de la Ag en AgCl. La Ag está en equilibrio electroquímico con la  $\text{Ag}^+$  en la solución:  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{ac}) + e^-$ . Como la solución está saturada con AgCl, cualquier  $\text{Ag}^+$  agregado a la solución reacciona como sigue:  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ . La reacción media de electrodo neta es la suma de estas dos reacciones:



El *electrodo de calomel* [figura 13.10b)] es  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(\text{ac})$ . La reacción media es  $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2e^-$ , la cual es la suma de  $2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2e^-$  y  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ . (Calomel es  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .) Cuando la solución está saturada con KCl, se tiene el *electrodo de calomel saturado*.

Los diagramas de las medias celdas de metal-sal insoluble son engañosos. Así, puede parecer que el diagrama  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(\text{ac})$  sugiere que el Hg no está en contacto con la solución acuosa, cuando de hecho las tres fases están en contacto entre sí.

- Electrodos de gas.** En este caso, un gas está en equilibrio con los iones en solución. Por ejemplo, el **electrodo de hidrógeno** es  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{ac})$ , y su reacción media es



**Figura 13.10**

a) Electrodo de Ag-AgCl. b) Electrodo de calomel. c) Electrodo de hidrógeno.

El  $H_2$  burbujea sobre el Pt, el cual se sumerge en una solución ácida [figura 13.10c)]. El Pt contiene una cubierta de partículas de Pt coloidales depositadas electrolíticamente (*negro de platino*), la cual cataliza las reacciones directa e inversa en (13.30), lo que permite que se establezca con rapidez el equilibrio. El gas  $H_2$  es quimisorbido (sección 16.18) como átomos de H sobre el platino:  $H_2(g) \rightleftharpoons 2H(Pt) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + 2e^-(Pt)$ .

El *electrodo de cloro* es  $Pt|Cl_2(g)|Cl^-(ac)$  con la reacción media  $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(ac)$ .

Un electrodo de oxígeno reversible es en extremo difícil de preparar debido a la formación de una capa de óxido sobre el metal y otros problemas.

6. **Electrodos no gaseosos de no metal.** Los ejemplos más importantes son los electrodos de bromo y yodo:  $Pt|Br_2(l)|Br^-(ac)$  y  $Pt|I_2(s)|I^-(ac)$ . En estos electrodos, la solución se satura con  $Br_2$  o  $I_2$  disueltos.
7. **Electrodos de membranas.** Se definen y discuten en la sección 13.11.

Una celda galvánica formada a partir de medias celdas que tienen diferentes soluciones de electrolito contienen una unión líquida donde estas soluciones se encuentran y es por tanto irreversible. Un ejemplo es la celda de Daniell (13.26). Si se intenta evadir esta irreversibilidad al sumergir barras de Cu y Zn en una solución común que tenga tanto  $CuSO_4$  como  $ZnSO_4$ , los iones  $Cu^{2+}$  reaccionarían con la barra de Zn y el intento fracasaría.

Una celda galvánica requiere que dos medias celdas usen la misma solución de electrolito. Un ejemplo es la celda



compuesta por un electrodo de hidrógeno y un electrodo de Ag-AgCl, cada uno sumergido en la misma solución de HCl. Una ventaja de los electrodos de metal-sal insoluble es que sirven para elaborar celdas sin uniones líquidas.

### Electrodos impresos

Es posible producir electrodos económicos y desechables al imprimir una “tinta” hecha de material adecuado sobre la tira de soporte de material polimérico o cerámico. Una tinta que contenga grafito produce un electrodo de grafito. Una tinta con Ag y AgCl produce un electrodo de plata-cloruro de plata. Las personas con diabetes prueban su nivel de glucosa en sangre poniendo una gota de sangre sobre una tira de prueba, la cual se inserta en un medidor manual. Un tipo de medición de glucosa utiliza una tira de prueba que contiene dos electrodos impresos y la enzima glucosa oxidasa, la cual es específica para la oxidación de glucosa. La oxidación de la glucosa y las reacciones subsecuentes provocan un flujo de corriente cuya magnitud es proporcional a la concentración de glucosa.

El monitor de glucosa es un ejemplo de **biosensor**, dispositivo que contiene un material biológico (por ejemplo, una enzima, anticuerpo, célula o tejido) que interactúa con la sustancia que se prueba (llamada *sustrato* o *analito*). El resultado de esta interacción se convierte (“transduce”) después en una señal física medible (por ejemplo, un flujo de corriente o una diferencia de potencial eléctrico), cuya magnitud es proporcional a la concentración del sustrato. El bananatrodo, electrodo que contiene una rebanada de plátano o plátano mezclado con grafito, es un biosensor que detecta el neurotransmisor dopamina. Véase B. Eggins, *Biosensors*, Wiley-Teubner, 1996.

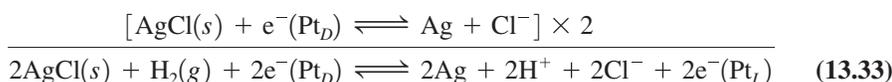
## 13.6 TERMODINÁMICA DE CELDAS GALVÁNICAS

En esta sección se usa la termodinámica para relacionar la fem (la diferencia de potencial en circuito abierto entre las terminales) de una celda galvánica reversible con los potenciales químicos de la especie en la reacción de la celda. Considere una celda de este tipo con sus terminales en circuito abierto. Por ejemplo, la celda puede ser

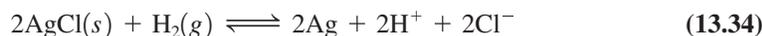


donde los subíndices *I* y *D* indican las terminales izquierda y derecha. Las convenciones IUPAC (sección 13.4) dan las reacciones medias y la reacción completa como





Como las terminales están en circuito abierto, no puede ocurrir flujo de electrones de  $\text{Pt}_I$  a  $\text{Pt}_D$ . Por tanto, los electrones se incluyeron en la reacción completa. Se denomina a (13.33) la **reacción electroquímica** de la celda para distinguirla de la **reacción química**, la cual es



### Equilibrio electroquímico en una celda galvánica

Cuando se ensambla una celda reversible en circuito abierto a partir de sus fases componentes, se transfieren pequeñas cantidades de carga entre fases hasta que se alcanza el equilibrio electroquímico. En la celda de Daniell de circuito abierto de la figura 13.7a) existe equilibrio electroquímico entre el electrodo Zn y la solución  $\text{ZnSO}_4$ , entre el electrodo Cu y la solución  $\text{CuSO}_4$ , y entre la terminal Cu' y el electrodo Zn. Sin embargo, la unión líquida introduce irreversibilidad (como se señaló en la sección 13.5), y no hay equilibrio electroquímico entre las dos soluciones. En la celda reversible (13.32) no hay unión líquida y todas las fases adyacentes están en equilibrio electroquímico.

Se considerarán primero celdas galvánicas reversibles. Cuando se juntan las fases de una celda reversible en circuito abierto (13.32), las dos reacciones medias ocurren hasta que se alcance el equilibrio electroquímico y la reacción electroquímica completa (13.33) esté en equilibrio. La condición de equilibrio en un sistema electroquímico cerrado es  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$  [ecuación (13.21)], donde las  $\tilde{\mu}_i$  son los potenciales electroquímicos, los  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos y la suma abarca todas las especies en la reacción electroquímica; ésta es la condición de equilibrio para una celda galvánica reversible en circuito abierto. Se escribe la suma  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i$  como una suma sobre todos los electrones más una suma sobre todas las demás especies:

$$0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum'_i \nu_i \tilde{\mu}_i \quad (13.35)$$

donde la prima en la segunda sumatoria indica que ésta no incluye electrones. Por ejemplo, para la reacción de celda (13.33)

$$\begin{aligned} \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) &= -2\tilde{\mu}[e^-(\text{Pt}_D)] + 2\tilde{\mu}[e^-(\text{Pt}_I)] \\ \sum'_i \nu_i \tilde{\mu}_i &= -2\tilde{\mu}(\text{AgCl}) - \tilde{\mu}(\text{H}_2) + 2\tilde{\mu}(\text{Ag}) + 2\tilde{\mu}(\text{H}^+) + 2\tilde{\mu}(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (13.36)$$

donde  $\tilde{\mu}[e^-(\text{Pt}_D)]$  es el potencial electroquímico de los electrones en la terminal  $\text{Pt}_D$ .

Considere que  $T_D$  y  $T_I$  denotan las terminales derecha e izquierda de la celda. Sea  $n$  el **número de carga** (o **número de electrones**) de la reacción de la celda, definido como el número de electrones transferido para la reacción electroquímica de la celda como se escribe. Por ejemplo,  $n$  es 2 para la reacción de celda (13.33). El número de carga  $n$  es un número positivo adimensional. La sumatoria sobre los electrones en (13.35) puede escribirse como [véase (13.36)]

$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -n\tilde{\mu}[e^-(T_D)] + n\tilde{\mu}[e^-(T_I)] \quad (13.37)$$

Por las convenciones IUPAC, la oxidación (pérdida de electrones) ocurre en  $T_I$ , por lo que  $e^-(T_I)$  aparece en el lado derecho de la reacción electroquímica de la celda, como en (13.33), y  $e^-(T_I)$  tiene un coeficiente estequiométrico positivo:  $\nu[e^-(T_I)] = +n$ , como en (13.37).

El uso de  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$  [ecuación (13.19)] con  $i = e^-$  y  $z_i = -1$  da para (13.37)

$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = n\mu[e^-(T_I)] - n\mu[e^-(T_D)] + nF(\phi_D - \phi_I)$$

donde  $\phi_D$  y  $\phi_I$  son los potenciales de las terminales derecha e izquierda. Los potenciales químicos  $\mu_i$  dependen de  $T$ ,  $P$  y la composición, y las terminales tienen la misma  $T$ ,  $P$  y composición. Por tanto, los potenciales químicos de los electrones en las terminales son iguales:  $\mu[e^-(T_I)] = \mu[e^-(T_D)]$ . Se tiene ahora que

$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = nF(\phi_D - \phi_I) = nF\mathcal{E} \quad (13.38)$$

donde se usó la definición  $\mathcal{E} \equiv \phi_D - \phi_I$  de la fem de la celda.

Como la celda es reversible, no hay uniones líquidas y todos los iones en la reacción de la celda ocurren en la misma fase, a saber, la fase que es un conductor iónico (una solución de electrolito, una sal fundida, etc.). Al deducir la ecuación (13.24) se demostró que  $\sum_j \nu_j \tilde{\mu}_j = \sum_j \nu_j \mu_j$  cuando todas las especies cargadas en la sumatoria ocurren en la misma fase. Esta condición se cumple para la sumatoria  $\sum_i' \nu_i \tilde{\mu}_i$  del lado derecho de (13.35), de modo que  $\sum_i' \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i' \nu_i \mu_i$ . La sustitución de esta relación y de (13.38) en (13.35) da

$$\sum_i' \nu_i \mu_i = -nF\mathcal{E} \quad \text{celda reversible} \quad (13.39)$$

La ecuación (13.39) relaciona la fem de la celda con los potenciales químicos de las especies en la reacción química de la celda. Por ejemplo, para la celda (13.32) con reacción química (13.34), se tiene  $-2\mu(\text{AgCl}) - \mu(\text{H}_2) + 2\mu(\text{Ag}) + 2\mu(\text{H}^+) + 2\mu(\text{Cl}^-) = -2F\mathcal{E}$ .

La cantidad  $\sum_i' \nu_i \mu_i$  se denomina  $\Delta G$  en muchos libros, y (13.39) se escribe como  $\Delta G = -nF\mathcal{E}$ . Sin embargo, como se advirtió en la sección 11.9, el símbolo  $\Delta G$  tiene varios significados. Una mejor designación para esta sumatoria es  $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  [ecuación (11.34)], donde  $G$  es la energía de Gibbs de las especies en la reacción química de la celda.

### La ecuación de Nernst

Ahora se expresan los potenciales químicos en (13.39) en términos de actividades. La definición de la actividad  $a_i$  de la especie  $i$  da  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  [ecuación (11.2)], donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de  $i$  en su estado estándar elegido. Se manipula de igual modo que para obtener (6.14) y (11.4), y se tiene

$$\sum_i' \nu_i \mu_i = \sum_i' \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i' \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \prod_i' (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (13.40)$$

donde  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i' \nu_i \mu_i^\circ$  es el cambio de la energía de Gibbs molar estándar [ecuación (11.5)] para la reacción química de la celda. La sustitución de (13.40) en (13.39) produce

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \prod_i' (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (13.41)$$

Si todas las especies químicas están en sus estados estándar, se concluye de  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  que todas las actividades son iguales a 1. De acuerdo con (13.41), la fem de las celdas sería entonces igual a  $-\Delta G^\circ/nF$ . En consecuencia,  $-\Delta G^\circ/nF$  se denomina **fem estándar**  $\mathcal{E}^\circ$  de la celda (o *potencial estándar* de la reacción química de la celda). Se tiene  $\mathcal{E}^\circ \equiv -\Delta G^\circ/nF$  y

$$\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ \quad (13.42)^*$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \prod_i' (a_i)^{\nu_i} \right] = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{celda reversible} \quad (13.43)^*$$

En el **cociente de reacción** (o **cociente de actividad**)  $Q \equiv \prod_i' (a_i)^{\nu_i}$ , el producto va sobre todas las especies en la reacción química de la celda pero no incluye a los electrones. La **ecuación de Nernst** (13.43) relaciona la fem de la celda  $\mathcal{E}$  con las actividades  $a_i$  de las sustancias en la reacción química de la celda y el potencial estándar  $\mathcal{E}^\circ$  de la reacción;  $\mathcal{E}^\circ$  se relaciona con  $\Delta G^\circ$  de la reacción química de la celda [ecuación (13.42)].

Las ecuaciones (13.40) a (13.43) son ambiguas en cuanto a que no se especifica la escala de actividades del soluto. Las actividades  $a_i$  y los potenciales líquidos de estado estándar  $\mu_i^\circ$  difieren en las escalas de molalidad y de concentraciones molares (sección 10.4). En celdas electroquímicas, la escala de molalidad es más común para solutos en solución acuosa. *Todas las actividades y coeficientes de actividad de solución acuosa en este capítulo están en la escala de molalidad.* (En soluciones acuosas diluidas, las actividades de molalidad y de concentración molar  $a_{m,i}$  y  $a_{c,i}$  son casi iguales, como se muestra en el problema 10.23.)

El producto  $\prod_i' (a_i)^{\nu_i}$  en la ecuación de Nernst (13.43) no es en general igual a la constante de equilibrio químico ordinaria  $K^\circ$  que aparece en (11.6). Aunque es cierto que una celda reversible en circuito abierto está en equilibrio, este equilibrio es un equilibrio *electroquímico*, y la reacción electroquímica de la celda [por ejemplo, (13.33)] implica transferencia de electrones

entre fases que difieren en potencial eléctrico. Las actividades en (13.43) son iguales a cualesquiera valores que se usen cuando se establezca la celda, pues el logro del equilibrio entre fases implica cambios insignificantes en las concentraciones.

Se va a describir la ecuación de Nernst en términos de la constante de equilibrio químico  $K^\circ$ . Las ecuaciones (13.42) y (11.4) dan  $\mathcal{E}^\circ = -\Delta G^\circ/nF = (RT \ln K^\circ)/nF$ . La ecuación (13.43) se vuelve  $\mathcal{E} = (RT \ln K^\circ)/nF - (RT \ln Q)/nF$ , o

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K^\circ}{Q} \quad (13.44)$$

Cuando  $Q$  es igual a  $K^\circ$ , la fem de la celda es cero. Cuanto mayor la desviación de  $Q$  de  $K^\circ$ , tanto mayor la magnitud de la fem.

Considere que el diagrama de celda está escrito con la terminal que se encuentra a potencial mayor puesta a la derecha, de modo que  $\mathcal{E} \equiv \phi_D - \phi_I$  es positiva. De acuerdo con (13.44),  $\mathcal{E}$  positiva significa que  $Q < K^\circ$ , donde  $Q$  y  $K^\circ$  son para la reacción correspondiente al diagrama de celda (oxidación en el electrodo izquierdo). Suponga que la celda se conecta a una carga [como en la figura 13.7b]. Como  $\mathcal{E}$  es positiva, la reacción espontánea que ocurre es la misma que la reacción correspondiente al diagrama de celda, como se notó después de la ecuación (13.28). Esto significa que las cantidades de productos en la reacción de diagrama de celda aumentan cuando opera la celda, lo cual incrementa  $Q$ . Cuando  $Q$  se incrementa hacia  $K^\circ$ , la fem de la celda disminuye, y llega a cero cuando  $Q$  es igual a  $K^\circ$ .

### EJEMPLO 13.3 Fem de celda en términos de actividades

Con la ecuación de Nernst exprese la fem de la celda (13.32) en términos de actividades. Suponga que la presión no difiere mucho de 1 bar.

La reacción química total de la celda está dada por la ecuación (13.34) como



La ecuación de Nernst (13.43) produce

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{Cl}^-)]^2 [a(\text{Ag})]^2}{[a(\text{AgCl})]^2 a(\text{H}_2)}$$

En 1 bar o cerca de 1 bar, las actividades de los sólidos puros Ag y AgCl son 1 (sección 11.4). La ecuación (10.96) da  $a(\text{H}_2) = f(\text{H}_2)/P^\circ$ , donde  $f$  es la fugacidad de  $\text{H}_2$  y  $P^\circ \equiv 1$  bar. Para presiones cercanas a 1 bar se puede sustituir  $f(\text{H}_2)$  por  $P(\text{H}_2)$  con un error insignificante (problema 13.18). Por tanto,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{Cl}^-)]^2}{P(\text{H}_2)/P^\circ} \quad (13.45)$$

#### Ejercicio

Para  $\text{Pt}|\text{Cl}_2(g)|\text{HCl}(ac)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}(s)|\text{Pt}'$  en presiones no elevadas, exprese  $\mathcal{E}$  en términos de actividades. [Respuestas:  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - (RT/2F) \ln [P(\text{Cl}_2)/P^\circ]$ .]

Se desea expresar el producto de actividad  $\text{HCl}$   $a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)$  en (13.45) en términos de cantidades medibles. Más que trabajar de manera directa con este producto de actividad particular, se considerará el electrolito fuerte general  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$ , para el cual ocurre el producto de actividad  $(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$ , donde  $a_+$  y  $a_-$  son las actividades del catión y el anión. Con  $a_+ = \gamma_+ m_+/m^\circ$  y  $a_- = \gamma_- m_-/m^\circ$  [ecuación (10.32)], se tiene

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}(m_+/m^\circ)^{\nu_+}(m_-/m^\circ)^{\nu_-}$$

Las molalidades iónicas de  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  son  $m_+ = \nu_+ m_i$  y  $m_- = \nu_- m_i$ , donde  $m_i$  es la molalidad estequiométrica del electrolito [ecuación (10.48)], y se tiene

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}(\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}(m_i/m^\circ)^{\nu_++\nu_-} = (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu$$

$$(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-} = (\nu_\pm\gamma_\pm m_i/m^\circ)^\nu = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}(\gamma_\pm m_i/m^\circ)^{\nu_++\nu_-} \quad (13.46)$$

donde  $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ ,  $(\gamma_\pm)^\nu = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$  y  $(\nu_\pm)^\nu \equiv (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$  [ecuaciones (10.45), (10.43) y (10.50)]. La ecuación (13.46) relaciona el producto de actividad del electrolito  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$  con su molalidad estequiométrica  $m_i$  y el coeficiente de actividad  $\gamma_\pm$ . [En el problema (13.22) se da otra deducción de (13.46).]

Si se permite de manera explícita el apareamiento iónico (sección 10.8), entonces  $\gamma_\pm$  en (13.46) se sustituye por  $\gamma_\pm^\dagger$ , como en la ecuación (10.76). Sin importar qué símbolo se use, el coeficiente de actividad de electrolito en (13.46) es el valor observado experimentalmente para  $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ :

El electrolito HCl tiene  $\nu_+ = \nu_- = 1$ , y la ecuación (13.46) da

$$a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-) = \gamma_\pm^2(m/m^\circ)^2 \quad (13.47)$$

donde  $m$  es la molalidad estequiométrica del HCl y  $m^\circ = 1$  mol/kg. Al sustituir las actividades en (13.45), se obtiene para la celda (13.32)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\gamma_\pm m/m^\circ)^4}{P(\text{H}_2)/P^\circ} \quad (13.48)$$

### Determinación de $\mathcal{E}^\circ$

¿Cómo encontrar  $\mathcal{E}^\circ$  en la ecuación de Nernst (13.43)? Si todas las especies químicas en la celda están en sus estados estándar, entonces todas las  $a_i$  son 1 y el término de logaritmo (13.43) se anula, lo que iguala  $\mathcal{E}$  a  $\mathcal{E}^\circ$ . Sin embargo, los estados estándar en la escala de molalidad de solutos son estados ficticios, inalcanzables en realidad. En consecuencia, es por lo regular imposible preparar una celda con todas las especies en sus estados estándar. Aunque las especies no están en sus estados estándar, puede suceder que de las actividades de todas las especies en la celda sean 1, en cuyo caso  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ$ . Esto, sin embargo, no es una forma práctica de determinar  $\mathcal{E}^\circ$ , pues los coeficientes de actividad no suelen conocerse con gran exactitud; no se puede estar seguro de que  $\gamma_\pm m_i = 1$  mol/kg para cada especie en solución.

$\mathcal{E}^\circ$  se encuentra de  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$  [ecuación (13.42)] si se conocen las energías de Gibbs molares parciales de estado estándar  $\mu_i^\circ$  de las especies en la reacción de la celda.

$\mathcal{E}^\circ$  se determina a partir de las mediciones de fem en la celda mediante un procedimiento de extrapolación. Por ejemplo, considere la celda (13.32), cuya fem está dada por (13.48). Se reescribe (13.48) y se tiene

$$\mathcal{E} + \frac{2RT}{F} \ln (m/m^\circ) - \frac{RT}{2F} \ln [P(\text{H}_2)/P^\circ] = \mathcal{E}^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm \quad (13.49)$$

Se conocen todas las cantidades del lado izquierdo de (13.49). En el límite  $m \rightarrow 0$ , el coeficiente de actividad  $\gamma_\pm$  tiende a 1 y  $\ln \gamma_\pm$  tiende a 0. Por tanto, la extrapolación del lado izquierdo para  $m = 0$  da  $\mathcal{E}^\circ$ . La ecuación de Debye-Hückel (10.65) muestra que  $\ln \gamma_\pm$  es proporcional a  $m^{1/2}$  en soluciones muy diluidas. Por ende, en molalidades muy bajas, una gráfica del lado izquierdo de (13.49) contra  $m^{1/2}$  da una línea recta cuya ordenada al origen en  $m = 0$  es  $\mathcal{E}^\circ$  (figura 13.11).

### Celdas galvánicas irreversibles

La reducción de la ecuación de Nernst supuso equilibrio termodinámico, lo que significa que la celda debe ser irreversible. La fem dada por la ecuación de Nernst (13.43) es la suma de las diferencias de potencial en las fronteras de fase de una celda sin una unión líquida. Cuando la celda tiene una unión líquida, la fem de la celda observada incluye la diferencia de potencial adicional entre las dos soluciones de electrolito. [Por ejemplo, véase la ecuación (13.25).] Esta diferencia de potencial adicional se denomina **potencial de unión líquida**  $\mathcal{E}_J$ :

$$\mathcal{E}_J \equiv \phi_{\text{sol},D} - \phi_{\text{sol},I} \quad (13.50)$$

donde  $\phi_{\text{sol},D}$  es el potencial de la solución de electrolito de la media celda a la derecha del diagrama de celda. Por ejemplo, para la celda de Daniell (13.26),  $\mathcal{E}_J = \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac}) - \phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac})$ . La ecuación de Nernst da las sumas de las diferencias de potencial en todas las interfases ex-

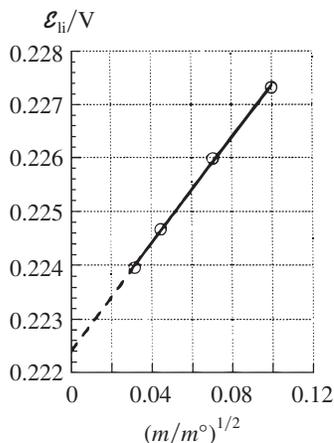


Figura 13.11

Extrapolación para obtener  $\mathcal{E}^\circ$  de la celda (13.32) a 25°C.  $\mathcal{E}_i$  es el valor del lado izquierdo de la ecuación (13.49).

cepto en la unión líquida. En consecuencia, la fem  $\mathcal{E}$  de una celda con una unión es igual a  $\mathcal{E}_J + \mathcal{E}_{\text{Nernst}}$ , donde  $\mathcal{E}_{\text{Nernst}}$  está dada por (13.43). Por tanto,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_J + \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \text{celda con unión líquida} \quad (13.51)$$

[Se comprueba (13.51) en relación con la celda de Daniell en el problema 13.21.]

Los potenciales de unión son pequeños, pero no pueden ignorarse en un trabajo preciso. Al conectar las dos soluciones de electrolito con un puente salino, el potencial de unión se reduce (pero no se elimina por completo). Un **puente salino** consiste en un gel (sección 7.9) resultante de añadir agar a una solución acuosa concentrada de KCl. El gel permite la difusión de iones pero elimina las corrientes de convección. Una celda con un puente salino tiene dos uniones líquidas, la suma de cuyos potenciales resulta muy pequeña (véase la sección 13.8). Un puente salino se simboliza con dos líneas verticales (continuas, punteadas o discontinuas, según el gusto de quien escriba). Así, el diagrama



simboliza una celda de Daniell con terminales de oro y un puente salino que separa las dos soluciones (figura 13.12).

La ecuación de Nernst (13.43) y su modificación (13.51) dan la diferencia de potencial en circuito abierto (fem) de las terminales de celda y también producen las diferencias de potencial de las terminales cuando la celda se balancea en un potenciómetro. Sin embargo, estas ecuaciones no brindan la diferencia de potencial entre las terminales en la situación muy reversible donde la celda envía una corriente no infinitesimal a través de una carga. La diferencia de potencial entre las terminales cuando la corriente fluye pertenece al tema de la cinética de electrodo. Por desgracia, la ecuación de Nernst a menudo se usa en situaciones irreversibles, donde no se aplica.

## Resumen

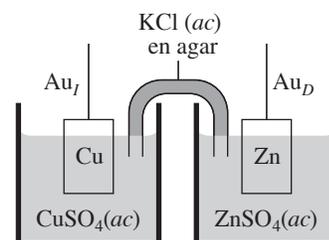
Una reacción *electroquímica* de celda galvánica incluye la transferencia de electrones entre las terminales de la celda, como en (13.33); su reacción *química* omite electrones, como en (13.34). La aplicación de la condición de equilibrio  $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$  a la reacción electromecánica de una celda en circuito abierto en equilibrio electroquímico da la fem de una celda galvánica reversible como  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - (RT/nF) \ln Q$ . En esta ecuación (ecuación de Nernst),  $\mathcal{E}^\circ \equiv -\Delta G^\circ/nF$ ,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica de la celda, y  $Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i}$ , donde  $a_i$  y  $\nu_i$  son la actividad y el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ , y el producto va sobre todas las especies en la reacción química de la celda.  $\Delta G^\circ$  es el cambio en la energía de Gibbs molar estándar para la reacción química de la celda. El producto de actividad para los iones de un electrolito fuerte (que ocurre en la ecuación de Nernst para ciertas celdas) está dado por (13.46). El potencial estándar  $\mathcal{E}^\circ$  se encuentra mediante la extrapolación a dilución infinita de una expresión que implique valores medidos de  $\mathcal{E}$ , o se calcula si se conoce  $\Delta G^\circ$ .

## 13.7 POTENCIALES DE ELECTRODO ESTÁNDAR

En esta sección, el término “electrodo” se usa como sinónimo de “media celda”.

Si se tienen 100 electrodos diferentes, pueden combinarse para producir  $100(99)/2 = 4\,950$  celdas galvánicas diferentes. Sin embargo, para determinar  $\mathcal{E}^\circ$  en estas celdas se requiere mucho menos que 4 950 mediciones. Todo lo que hay que hacer es elegir un electrodo reversible como referencia y medir  $\mathcal{E}^\circ$  para las 99 celdas compuestas del electrodo de referencia y cada uno de los electrodos restantes. Se verá que estos 99 valores de  $\mathcal{E}^\circ$  permiten calcular todos los 4 950 valores de  $\mathcal{E}^\circ$ .

El electrodo de referencia elegido para trabajar en soluciones acuosas es el electrodo de hidrógeno  $\text{Pt} | \text{H}_2(g) | \text{H}^+(ac)$ . El *potencial estándar de una reacción de electrodo* (abreviado como **potencial de electrodo estándar**) con temperatura  $T$  y presión  $P$  se define como el potencial estándar  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda con las  $T$  y  $P$  que tiene el electrodo de hidrógeno a la izquierda de su diagrama y el electrodo en cuestión a la derecha. Por ejemplo, el potencial de electrodo estándar para el electrodo  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  es  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda



**Figura 13.12**

Celda de Daniell (13.52). Un puente salino une las soluciones.



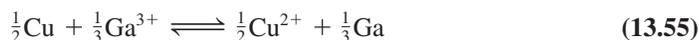
el cual, de acuerdo con (13.42), es igual a  $-\Delta G^\circ/2F$  para la reacción química  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{Cu}$ . Los experimentos dan  $\mathcal{E}^\circ = 0.34 \text{ V}$  para esta celda a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. Recuerde que los estados estándar de especies en solución implican una presión variable. A menos que se especifique otra cosa, se entenderá una presión de 1 bar.

El potencial de electrodo estándar del electrodo  $i$  se define mediante una celda con  $i$  en el lado derecho del diagrama de celda, y, por la convención IUPAC de diagrama de celda (sección 13.4), la reducción ocurre en el electrodo de la derecha. Por tanto, el potencial de electrodo estándar para el electrodo  $i$  corresponde a una reacción química en la cual ocurre la reducción en el electrodo  $i$ . *Todos los potenciales de electrodo estándar son potenciales de reducción.*

Suponga que se midieron los potenciales de electrodo estándar de todos los electrodos de interés. Ahora se pide  $\mathcal{E}^\circ$  para una celda compuesta por dos electrodos cualesquiera. Por ejemplo, se puede pedir la  $\mathcal{E}^\circ$  de la celda



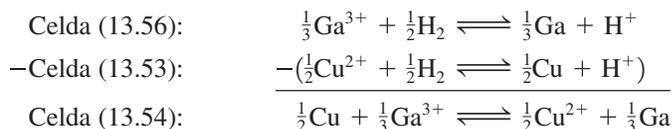
Para simplificar la deducción, se escriben todas las reacciones de celda y las reacciones medias de modo que el número de carga de la reacción de celda  $n$  sea igual a 1. Todo esto es correcto, pues la diferencia de potencial entre las dos terminales es independiente de la elección de los coeficientes estequiométricos en la reacción de celda. Para la celda (13.54), las reacciones medias son  $\frac{1}{2}\text{Cu} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$  y  $\frac{1}{3}\text{Ga}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Ga}$ , y la reacción de celda es



Considere que  $\mathcal{E}_D^\circ$  y  $\mathcal{E}_I^\circ$  denotan los potenciales de electrodo estándar de los electrodos a la derecha y a la izquierda de (13.54); es decir,  $\mathcal{E}_D^\circ$  es  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda



y  $\mathcal{E}_I^\circ$  es  $\mathcal{E}^\circ$  para (13.53). La reacción química de la celda (13.54) es la diferencia entre las reacciones de las celdas (13.56) y (13.53):



Por tanto,  $\Delta G^\circ$  para la reacción de celda (13.54) es la diferencia entre las  $\Delta G^\circ$  de las celdas (13.56) y (13.53):  $\Delta G^\circ_{(13.54)} = \Delta G^\circ_{(13.56)} - \Delta G^\circ_{(13.53)}$ . El uso de  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$  [ecuación (13.42)] con  $n = 1$  da  $-F\mathcal{E}^\circ_{(13.54)} = -F\mathcal{E}^\circ_{(13.56)} + F\mathcal{E}^\circ_{(13.53)}$ . La división entre  $-F$  produce  $\mathcal{E}^\circ_{(13.54)} = \mathcal{E}^\circ_{(13.56)} - \mathcal{E}^\circ_{(13.53)}$ , o

$$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ \quad (13.57)^*$$

donde  $\mathcal{E}_D^\circ$  y  $\mathcal{E}_I^\circ$  son los potenciales de electrodo estándar de las medias celdas de la derecha e izquierda de una celda cuya fem estándar es  $\mathcal{E}^\circ$ . *Tanto  $\mathcal{E}_D^\circ$  como  $\mathcal{E}_I^\circ$  en (13.57) son potenciales de reducción.* Como la reacción de celda implica oxidación en el electrodo de lado izquierdo,  $\mathcal{E}_I^\circ$  aparece con un signo de menos en la expresión (13.57) para  $\mathcal{E}^\circ$  de la reacción de la celda.

Si bien se usó una celda particular para deducir (13.57), el mismo razonamiento muestra ser válido para cualquier celda. La ecuación (13.57) se aplica a toda temperatura fija y permite encontrar  $\mathcal{E}^\circ$  para cualquier celda a partir de una tabulación de potenciales de electrodo estándar a la temperatura de interés. La tabla 13.1 lista algunos potenciales de electrodo estándar en soluciones acuosas en  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar.

El potencial de electrodo estándar para el electrodo de hidrógeno es cero, pues  $\mathcal{E}^\circ$  es cero para la celda  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$ . La reacción para esta celda es  $\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{H}_2$ ; esta reacción claramente tiene  $\Delta G^\circ = 0 = -nF\mathcal{E}^\circ$  y  $\mathcal{E}^\circ = 0$ .

Debido a que los potenciales de electrodo estándar se refieren al electrodo de hidrógeno, el cual implica  $\text{H}_2(\text{g})$ , el cambio de 1982 en la presión estándar de 1 atm a 1 bar afecta a la mayor parte de los potenciales de electrodo estándar. Para un electrodo que no implica gases, se encuentra que  $\mathcal{E}_{298}^{\circ, \text{bar}} = \mathcal{E}_{298}^{\circ, \text{atm}} - 0.00017 \text{ V}$ .

### EJEMPLO 13.4 $\mathcal{E}^\circ$ de una celda

Para la celda  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(ac); \text{Ag}^+(ac)|\text{Ag}|\text{Cu}'$ , escriba la reacción de celda y determine, con la tabla 13.1,  $\mathcal{E}^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. Cuando las actividades son cercanas a 1: ¿cuál terminal está al potencial más alto?, ¿cuál es la reacción de celda espontánea?, ¿cuál de los electrodos es el ánodo para la reacción espontánea?, ¿hacia cuál electrodo fluyen los electrones? ¿Es posible cambiar las condiciones de manera que las reacciones espontáneas sean inversas de la reacción cuando las actividades son cercanas a 1?

De acuerdo con las convenciones de la IUPAC (sección 13.4), se escribe la reacción de celda con la oxidación que ocurre en el electrodo izquierdo del diagrama de celda. En consecuencia, las reacciones medias son  $\text{Cu}(s) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$  y  $\text{Ag}^+(ac) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$ . Se multiplica la segunda reacción media por 2 para balancear los electrones, y, al sumarla a la primera, se obtiene la reacción de celda como



De (13.57) y la tabla 13.1,  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ = 0.799\text{ V} - 0.339\text{ V} = 0.460\text{ V}$ . *Advierta que, aunque una de las reacciones medias se multiplicó por 2, no se multiplicó su potencial de reducción por 2.* Cuando las actividades son cercanas a 1, la ecuación de Nernst indica que la fem  $\mathcal{E}$  es cercana a  $\mathcal{E}^\circ$ , la cual es positiva. Por tanto,  $\mathcal{E} \equiv \phi_D - \phi_I > 0$  y la terminal derecha  $\text{Cu}'$  está al potencial más alto. Como  $\mathcal{E}$  es positiva, la reacción de diagrama de celda precedente es la misma que la reacción espontánea, como se señaló en el párrafo después de la ecuación (13.28). El ánodo es donde ocurre la oxidación y es el electrodo de cobre, con Ag como cátodo. Los electrones fluyen hacia el electrodo de Ag donde reducen a los iones  $\text{Ag}^+$ . Para que la reacción espontánea sea inversa de la reacción de celda precedente, se necesita que la fem de celda sea negativa. La ecuación de Nernst muestra que  $\mathcal{E}$  contiene el término  $-(RT/2F) \ln \{a(\text{Cu}^{2+})/[a(\text{Ag}^+)]^2\}$ . Si se hace  $[a(\text{Ag}^+)]^2$  muchísimo menor que  $a(\text{Cu}^{2+})$ , este término se volverá lo bastante negativo para hacer  $\mathcal{E}$  negativa.

#### Ejercicio

Con la tabla 13.1 determine  $\mathcal{E}_{298}^\circ$  para  $3\text{Cu}(s) + 2\text{Fe}^{3+}(ac) \rightarrow 3\text{Cu}^{2+}(ac) + 2\text{Fe}(s)$ .  
(Respuesta:  $-0.38\text{ V}$ .)

### TABLA 13.1

#### Potenciales de electrodo estándar en $\text{H}_2\text{O}$ a $25^\circ\text{C}$ y 1 bar

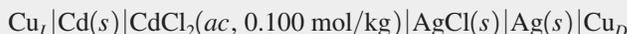
Reacción de media celda	$\mathcal{E}^\circ/\text{V}$	Reacción de media celda	$\mathcal{E}^\circ/\text{V}$
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.936	$2\text{D}^+ + 2e^- \rightarrow \text{D}_2$	-0.01
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.868	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714	$\text{AgBr}(c) + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.073
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.360	$\text{AgCl}(c) + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2222
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.677	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(c) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	0.2680
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-$	-0.828	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.339
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.762	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.518
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.549	$\text{I}_2(c) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.535
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(c) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{SO}_4^{2-}$	0.615
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.402	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{PbI}_2(c) + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.7992
$\text{PbSO}_4(c) + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356	$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.078
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(\text{blanco})$	-0.141	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.360
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1.69

El proceso de combinar dos valores  $\mathcal{E}^\circ$  de media celda para encontrar una tercera media celda  $\mathcal{E}^\circ$  se considera en el problema 13.31.

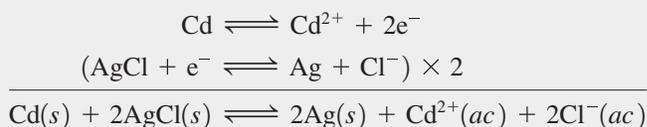
Los potenciales de electrodo estándar algunas veces se denominan potenciales de electrodo individuales, aunque este nombre es muy engañoso. Cada número en la tabla 13.1 es un valor de  $\mathcal{E}^\circ$  para una celda completa. Por ejemplo, el valor de 0.339 V listado para la reacción media  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  es  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda (13.53). Aunque la diferencia de potencial a través de la interfase ( $\text{H}_2$  adsorbido en Pt)– $\text{H}^+(\text{ac})$  con  $\text{H}_2$  y  $\text{H}^+$  en actividad unitaria resulte cero a 25°C, el valor listado de 0.339 V no daría la diferencia de potencial a través de la interfase  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ –Cu, pues la celda (13.53) también contiene una diferencia de potencial a través de la interfase Cu'–Pt.

### EJEMPLO 13.5 Fem de celda

Las mediciones de presión de vapor dan el coeficiente de actividad iónica medio de  $\text{CdCl}_2$  en una solución acuosa de 0.100 mol/kg de  $\text{CdCl}_2$  a 25°C y 1 bar como  $\gamma_{\pm} = 0.228$ . Determine  $\mathcal{E}^\circ$  y  $\mathcal{E}$  a 25°C y 1 bar para la celda



Por convención, el electrodo del lado izquierdo implica oxidación, por lo que las reacciones medias y la reacción química total son



La ecuación (13.57) y la tabla 13.1 dan a 25°C

$$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ = 0.2222 \text{ V} - (-0.402 \text{ V}) = 0.624 \text{ V}$$

La ecuación de Nernst (13.43) da

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{Ag})]^2 a(\text{Cd}^{2+}) [a(\text{Cl}^-)]^2}{a(\text{Cd}) [a(\text{AgCl})]^2} \\ \mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ - (RT/2F) \ln \{a(\text{Cd}^{2+}) [a(\text{Cl}^-)]^2\} \end{aligned} \quad (13.58)$$

pues las actividades de sólidos puros son 1 a 1 bar. El producto de actividad iónica en (13.58) se valúa mediante la aplicación de la ecuación (13.46) con  $\nu_+ = 1$  y  $\nu_- = 2$ :

$$a(\text{Cd}^{2+}) [a(\text{Cl}^-)]^2 = 1^1 \cdot 2^2 \cdot [(0.228)(0.100)]^3 = 4.74 \times 10^{-5}$$

La sustitución en (13.58) resulta en

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 0.624 \text{ V} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \ln (4.74 \times 10^{-5}) \\ \mathcal{E} &= 0.624 \text{ V} - (-0.128 \text{ V}) = 0.752 \text{ V} \end{aligned}$$

porque  $1 \text{ J/C} = 1 \text{ V}$  [ecuación (13.8)]. Observe que, como el volt es una unidad del SI,  $R$  debe expresarse con joules, la unidad de energía del SI. (Si  $\gamma_{\pm}$  se tomara como 1, el resultado sería una fem de 0.695 V, de modo que  $\gamma_{\pm}$  afecta a  $\mathcal{E}$  de modo sustancial.)

### Ejercicio

Para  $\text{Cu}_I | \text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnBr}_2(\text{ac}, 0.20 \text{ mol/kg}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s}) | \text{Cu}_D$ , encuentre  $\mathcal{E}_{298}$  a 1 bar, dado que  $\gamma_{\pm} = 0.462$  en la solución de  $\text{ZnBr}_2$ . (Respuesta: 0.909 V.)

Para la celda  $\text{Cu}_I | \text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{CdCl}_2(0.100 \text{ mol/kg}) | \text{Cd} | \text{Cu}_D$ , la cual intercambia los electrodos en comparación con el diagrama en el ejemplo,  $\mathcal{E}^\circ$  sería  $-0.624 \text{ V}$  y  $\mathcal{E}$  sería  $-0.752 \text{ V}$ .

Suponga que se desea calcular la fem de la celda de Daniell (13.52) con la suposición de que el puente salino forma potenciales de unión líquida insignificantes. La ecuación de Nernst contendría el logaritmo de

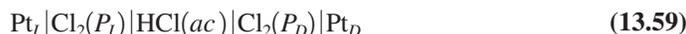
$$a(\text{Zn}^{2+})/a(\text{Cu}^{2+}) = \gamma(\text{Zn}^{2+})m(\text{Zn}^{2+})/\gamma(\text{Cu}^{2+})m(\text{Cu}^{2+})$$

Si ambas soluciones fueran diluidas, se calcularían los coeficientes de actividad iónica con la ecuación de Davies. Asimismo, se tendrían que conocer las constantes de equilibrio para la formación de par iónico en soluciones de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$ , a fin de calcular las molalidades iónicas a partir de molalidades estequiométricas de las sales. Si las soluciones no están diluidas, no es posible encontrar los coeficientes de actividad iónica individuales y en consecuencia no se puede calcular  $\mathcal{E}$ .

La ecuación de Nernst contiene el término  $-(RT/nF)2.3026 \log_{10} Q$ . A  $25^\circ\text{C}$  se encuentra que  $2.3026RT/F = 0.05916 \text{ V}$ .

### Celdas de concentración

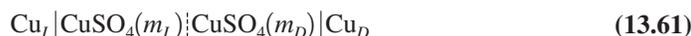
Para formar una celda galvánica, se juntan dos medias celdas. Si difieren las reacciones electroquímicas de las medias celdas, la reacción de celda total es una reacción química y la celda es una *celda química*. Son ejemplos las celdas (13.52) y (13.32). Si las reacciones electroquímicas en las dos medias celdas son las mismas pero una especie B está a una concentración diferente en cada media celda, la celda tendrá una fem distinta de cero y su reacción total será una reacción física que equivale a la transferencia de B de una concentración a la otra. Ésta es una **celda de concentración**. Un ejemplo es una celda compuesta de dos electrodos de cloro con diferentes presiones de  $\text{Cl}_2$ :



donde  $P_I$  y  $P_D$  son las presiones de  $\text{Cl}_2$  en los electrodos izquierdo y derecho. Al sumar las dos reacciones medias  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(P_I) + 2e^-$  y  $\text{Cl}_2(P_D) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ , se obtiene como la reacción de celda total  $\text{Cl}_2(P_D) \rightarrow \text{Cl}_2(P_I)$ . La ecuación (13.57) produce  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ = 1.36 \text{ V} - 1.36 \text{ V} = 0$ . En toda celda de concentración  $\mathcal{E}^\circ$  es cero, pues  $\mathcal{E}_D^\circ$  es igual a  $\mathcal{E}_I^\circ$ . La ecuación de Nernst (13.43) con fugacidades aproximadas mediante presiones da para (13.59)

$$\mathcal{E} = -(RT/2F) \ln (P_I/P_D) \quad (13.60)$$

Otro ejemplo de una celda de concentración es



## 13.8 POTENCIALES DE UNIÓN LÍQUIDA

Para ver cómo surgen los potenciales de unión líquida, considere la celda de Daniell (figura 13.7) con su fem balanceada en un potenciómetro, de modo que no fluye corriente. Por simplicidad, considere que las molalidades de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$  son las mismas, para dar concentraciones iguales de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las dos soluciones. En la unión entre las soluciones, los iones de cada solución se difunden en la otra solución. Sucede que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en agua son un poco más móviles que los iones  $\text{Zn}^{2+}$ , de manera que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se difunden en la solución de  $\text{ZnSO}_4$  más rápido que los iones en la solución de  $\text{CuSO}_4$ . Esto produce un pequeño exceso de carga positiva en el lado de  $\text{ZnSO}_4$  de la frontera y un pequeño exceso en la carga negativa en el lado de  $\text{CuSO}_4$ . La carga negativa en el lado  $\text{CuSO}_4$  acelera la difusión de los iones  $\text{Zn}^{2+}$ . La carga negativa se acumula hasta que se alcanza un estado estable con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  que migran con igual velocidad a través de la frontera. Las cargas de estado estacionario en cada lado de la frontera producen una diferencia de potencial  $\phi(\text{ZnSO}_4 ac) - \phi(\text{CuSO}_4 ac) \equiv \mathcal{E}_j$ , el cual contribuye a la fem de celda medida.

En algunos casos es posible estimar los potenciales de unión líquida a partir de mediciones de fem. Un ejemplo es la celda



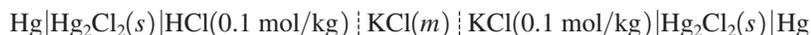
donde  $m(\text{LiCl}) = m(\text{NaCl})$ . Las reacciones medias  $\text{Ag} + \text{Cl}^-$  (en  $\text{LiCl } ac$ )  $\rightarrow \text{AgCl} + e^-$  y  $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$  (en  $\text{NaCl } ac$ ) dan la reacción de celda total como  $\text{Cl}^-$  (en  $\text{LiCl } ac$ )  $\rightarrow \text{Cl}^-$  (en  $\text{NaCl } ac$ ). Para esta celda,  $\mathcal{E}^\circ$  es cero, y la ecuación (13.51) produce

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_j - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Cl}^- \text{ en NaCl } ac)}{\gamma(\text{Cl}^- \text{ en LiCl } ac)}$$

En molalidades bajas,  $\gamma(\text{Cl}^-)$  será casi el mismo en las soluciones de NaCl y LiCl de igual molalidad (véase la ecuación de Debye-Hückel). Por tanto, en una buena aproximación,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_J$ , y la fem de medida es la que se debe a la unión líquida.

Algunos potenciales de unión líquida aproximados observados a 25°C para celdas como (13.62) con diversos pares de electrolito a  $m = 0.01$  mol/kg son -2.6 mV para LiCl-NaCl, -7.8 mV para LiCl-CsCl, 27.0 mV para HCl-NH<sub>4</sub>Cl y 33.8 mV para HCl-LiCl. Los valores más grandes para uniones que implican H<sup>+</sup> se deben a la movilidad muy alta de H<sup>+</sup>(ac) relativa a la de otros cationes; véase la sección 15.6. Se observa que los potenciales de unión líquida son del orden de magnitud de 10 o 20 mV. Este valor es pequeño pero está lejos de ser insignificante, pues las fem de celda suelen medir hasta 0.1 mV = 0.0001 V o valores cercanos.

Para apreciar la eficacia de un puente salino en la reducción de  $\mathcal{E}_J$ , considere la celda



donde la solución KCl( $m$ ) es un puente salino con molalidad  $m$ . Cuando  $m = 0.1$  mol/kg, la celda se asemeja a la celda (13.62) y su fem (que se observa que es igual a 27 mV) es una buena aproximación a  $\mathcal{E}_J$  entre 0.1 mol/kg de HCl y 0.1 mol/kg de KCl. Los puentes salinos emplean soluciones concentradas de KCl. Cuando la molalidad  $m$  de KCl se incrementa a 3.5 mol/kg, la fem de celda cae hasta 1 mV, que es una buena aproximación a la suma de los potenciales de unión en las interfases HCl(0.1 mol/kg)-KCl(3.5 mol/kg) y KCl(3.5 mol/kg)-KCl(0.1 mol/kg). Cabe esperar que una celda con un puente salino concentrado de KCl tenga por lo común un potencial de unión neto de 1 o 2 mV.

El potencial de unión líquida entre una solución acuosa concentrada de KCl y una solución acuosa diluida es muy pequeño, por las siguientes razones. Como la solución de KCl es concentrada, el potencial de unión está determinado sobre todo por los iones de esta solución. Las movilidades de los iones isoelectrónicos  ${}_{19}\text{K}^+$  y  ${}_{17}\text{Cl}^-$  en agua son casi iguales, de manera que estos iones se difunden fuera del puente salino hacia la solución diluida a velocidades casi iguales y el potencial de unión es por tanto pequeño.

La mayoría de las celdas con puentes salinos contienen dos uniones entre KCl concentrado y soluciones diluidas, y aquí  $\mathcal{E}_J$  se reduce aún más por una cancelación cercana de potenciales de unión dirigidos en forma opuesta.

## 13.9 APLICACIONES DE MEDICIONES DE FEM

### Determinación de $\Delta G^\circ$ y $K^\circ$

Una vez encontrada  $\mathcal{E}^\circ$  para una celda [ya sea por extrapolación de datos de fem, como en la figura 13.11, o por combinación de valores de  $\mathcal{E}^\circ$  para reacciones de media celda (tabla 13.1)],  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K^\circ$  de la reacción química de la celda se encuentran a partir de  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$  [ecuación (13.42)] seguido por  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  [ecuación (11.4)].

### EJEMPLO 13.6 Cálculo de $\Delta G^\circ$ y $K^\circ$ a partir de $\mathcal{E}^\circ$

Con potenciales de electrodo estándar (tabla 13.1) determine  $\Delta G_{298}^\circ$  y  $K_{298}^\circ$  para  $\text{Cu}^{2+}(ac) + \text{Zn}(s) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}(ac)$ .

Las reacciones medias de oxidación y reacción son  $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^-$  y  $\text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$ . Por convención, una reacción de celda implica reducción en la media celda en el lado derecho del diagrama de celda. En consecuencia, las reacciones medias deseadas corresponden a una celda con un electrodo Zn|Zn<sup>2+</sup> en el lado izquierdo del diagrama de celda y un electrodo Cu<sup>2+</sup>|Cu a la derecha, como en la celda (13.52). La relación  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ$  [ecuación (13.57)] da  $\mathcal{E}^\circ$  para la reacción redox deseada. De acuerdo con la tabla 13.1,  $\mathcal{E}_I^\circ = -0.762$  V y  $\mathcal{E}_D^\circ = 0.339$  V, por lo que

$$\mathcal{E}_{298}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ = 0.339 \text{ V} - (-0.762 \text{ V}) = 1.101 \text{ V}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ = -2(96485 \text{ C/mol})(1.101 \text{ V}) = -212.5 \text{ kJ/mol}$$

pues 1 V = 1 J/C [ecuación (13.8)]. El uso de  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  produce

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT} = \frac{212\,500 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298.15 \text{ K})} = 85.7_3, \quad K^\circ = 2 \times 10^{37}$$

En equilibrio, virtualmente no queda  $\text{Cu}^{2+}$  en solución.

### Ejercicio

Con la tabla 13.1 encuentre  $\Delta G_{298}^\circ$  y  $K_{298}^\circ$  para  $\text{I}_2(c) + 2\text{Br}^-(ac) \rightarrow 2\text{I}^-(ac) + \text{Br}_2(l)$  y para la reacción inversa. (Respuesta: 104.8 kJ/mol,  $4 \times 10^{-19}$ , -104.8 kJ/mol,  $2 \times 10^{18}$ .)

La sustitución de  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$  en  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  da

$$\ln K^\circ = nF\mathcal{E}^\circ/RT \quad (13.63)$$

La ecuación (13.63) produce  $K^\circ = \exp(nF\mathcal{E}^\circ/RT)$ . Para  $n = 1$ , se encuentra que cada diferencia de 0.1 V entre los potenciales estándar de reacción media contribuye con un factor de 49 a  $K^\circ$  a 25°C. Cuanto más positiva es  $\mathcal{E}^\circ$ , tanto mayor resulta  $K^\circ$ . Una  $\mathcal{E}^\circ$  negativa grande indica una  $K^\circ$  muy pequeña. Véase la figura 13.13.

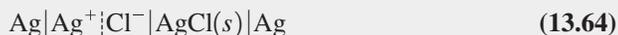
Cuanto más negativo el potencial de reducción  $\mathcal{E}^\circ$  para la reacción media  $\text{M}^{z+} + z_+e^- \rightarrow \text{M}$ , tanto mayor la tendencia del metal M a oxidarse. Así, un metal tenderá a sustituir en solución a los metales que se ubiquen debajo de ellos en la tabla 13.1. Por ejemplo, Zn sustituye a  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones acuosas ( $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ). Los metales que se ubican arriba del electrodo de hidrógeno en la tabla 13.1 sustituyen a  $\text{H}^+$  en soluciones ácidas y se disuelven con facilidad en ácidos acuosos, para generar  $\text{H}_2$ . Los metales cercanos a la parte superior de la tabla, por ejemplo, Na, K, Ca, sustituyen a  $\text{H}^+$  en agua.

Si bien la reacción del ánodo en una celda es una oxidación y la reacción del cátodo es una reducción, la reacción de celda total no es necesariamente una reacción de oxidación-reducción (como se ve a partir del ejemplo de AgCl, ejemplo 13.7), por lo que (13.63) no se limita a reacciones redox. Las constantes de equilibrio determinadas a partir de mediciones de fem de celda incluyen valores de  $K^\circ$  en redox, productos de solubilidad, constantes de disociación de iones complejos, la constante de ionización del agua, constantes de ionización de ácidos débiles y constantes de equilibrio de la formación de par iónico; véanse los problemas 13.50 y 13.51.

### EJEMPLO 13.7 Cálculo de $K_{ps}$ a partir de $\mathcal{E}^\circ$

Idee una celda cuya reacción total sea  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$ , y con su valor de  $\mathcal{E}_{298}^\circ$  determine  $K_{ps,298}^\circ$  para AgCl.

Una celda así es



Las reacciones medias son  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$  y  $\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ , y la reacción total es  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . En el ánodo, Ag se oxida, y en el cátodo Ag (en AgCl) se reduce, por lo que la reacción de celda total no es una reacción redox. La tabla 13.1 y la ecuación (13.63) dan  $\mathcal{E}^\circ = 0.2222 \text{ V} - 0.7992 \text{ V} = -0.5770 \text{ V}$  y  $K_{ps}^\circ = 1.76 \times 10^{-10}$  a 25°C y 1 bar. Advertia que no hay necesidad de establecer ni medir  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda (13.64), pues su  $\mathcal{E}^\circ$  se encuentra al combinar potenciales de electrodo estándar medidos de los electrodos  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  y  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ .

### Ejercicio

Con los datos de la tabla 13.1 determine  $K_{ps}^\circ$  de  $\text{PbSO}_4(ac)$  a 25°C. (Respuesta:  $1.7 \times 10^{-8}$ .)

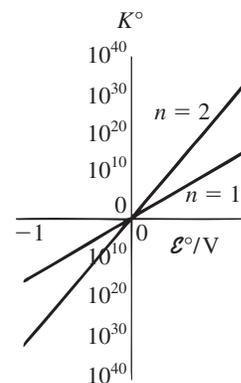
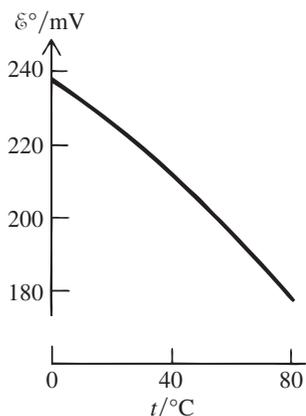


Figura 13.13

Gráfica de la constante de equilibrio  $K^\circ$  contra la fem estándar  $\mathcal{E}^\circ$  a 25°C. La escala vertical es logarítmica. Un pequeño cambio en  $\mathcal{E}^\circ$  corresponde a un cambio grande en la constante de equilibrio.

### Determinación de $\Delta S^\circ$ , $\Delta H^\circ$ y $\Delta C_P^\circ$

Con  $(\partial\mu_i^\circ/\partial T)_P = -\bar{S}_i^\circ$  [ecuación (9.30)], se tiene  $[\partial(\Delta G^\circ)/\partial T]_P = (\partial/\partial T)_P \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -\sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ = -\Delta S^\circ$ . La sustitución de  $-nF\mathcal{E}^\circ$  por  $\Delta G^\circ$  da



**Figura 13.14**

$\mathcal{E}^\circ$  contra temperatura a 1 bar para la celda (13.31), consistente en un electrodo de hidrógeno y un electrodo de Ag-AgCl.

$$\Delta S^\circ = nF \left( \frac{\partial \mathcal{E}^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (13.65)$$

La evaluación de la derivada respecto de la temperatura de  $\mathcal{E}^\circ$  permite encontrar el cambio  $\Delta S^\circ$  de entropía molar de estado estándar de la reacción de la celda. Recuerde el papel de las mediciones de celda galvánica en el establecimiento de la tercera ley de termodinámica.

$\Delta H^\circ$  se encuentra entonces a partir de  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ .

Como  $\bar{C}_{p,i}^\circ = T(\partial \bar{S}_i^\circ / \partial T)_p$ , se tiene  $\Delta C_p^\circ = T[\partial(\Delta S^\circ) / \partial T]_p$  y (13.65) da

$$\Delta C_p^\circ = nFT(\partial^2 \mathcal{E}^\circ / \partial T^2)_p \quad (13.66)$$

Las derivadas en (13.65) y (13.66) se encuentran al medir  $\mathcal{E}^\circ$  a varias temperaturas y ajustar los valores observados a la serie de Taylor truncada

$$\mathcal{E}^\circ = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + d(T - T_0)^3 \quad (13.67)$$

donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son constantes y  $T_0$  es alguna temperatura fija en el intervalo de las mediciones. La diferenciación de (13.67) permite entonces calcular  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta C_p^\circ$ . Como cada diferenciación disminuye la exactitud de los datos, se requieren valores muy precisos de  $\mathcal{E}^\circ$  para determinar una  $\Delta C_p^\circ$  exacta. En la figura 13.14 se grafica  $\mathcal{E}^\circ$  contra  $T$  para la celda (13.31).

### EJEMPLO 13.8 Cálculo de $\Delta S^\circ$ a partir de $\mathcal{E}^\circ(T)$

La reacción química  $\text{H}_2(g) + 2\text{AgCl}(s) \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{HCl}(ac)$  [ecuación (13.34)] ocurre en la celda (13.32). Los valores medidos de  $\mathcal{E}^\circ$  (figura 13.14) para esta celda en el intervalo de temperatura de  $0^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$  a 1 bar se ajustan bien mediante la ecuación (13.67) con (véase el problema 13.43)

$$\begin{aligned} T_0 = 273.15 \text{ K}, \quad a = 0.23643 \text{ V}, \quad 10^4 b = -4.8621 \text{ V/K} \\ 10^6 c = -3.4205 \text{ V/K}^2, \quad 10^9 d = 5.869 \text{ V/K}^3 \end{aligned} \quad (13.68)$$

Determine  $\Delta S_{273}^\circ$  para esta reacción.

La sustitución de (13.67) en (13.65) da

$$\Delta S^\circ = nF[b + 2c(T - T_0) + 3d(T - T_0)^2] \quad (13.69)$$

La sustitución de valores numéricos da, a  $0^\circ\text{C}$ ,

$$\begin{aligned} \Delta S_{273}^\circ &= nFb = 2(96485 \text{ C/mol})(-4.8621 \times 10^{-4} \text{ V/K}) \\ &= -93.82 \text{ J/mol-K} \end{aligned}$$

#### Ejercicio

Encuentre  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta C_p^\circ$  para la reacción (13.34) a  $15^\circ\text{C}$ . (Respuesta:  $-112.9 \text{ J/mol-K}$  y  $-351 \text{ J/mol-K}$ .)

### Determinación de coeficientes de actividad

Como la fem de una celda depende de las actividades de los iones en solución, es fácil calcular los coeficientes de actividad con los valores de fem medidos. Por ejemplo, para la celda (13.32) con HCl como su electrolito, la reacción de celda es (13.34) y la fem está dada por la ecuación (13.48). Una vez encontrada  $\mathcal{E}^\circ$  por extrapolación de (13.49) a  $m = 0$ , el coeficiente de actividad  $\gamma_\pm$  de HCl(ac) en cualquier molalidad  $m$  se calcula a partir de la fem medida  $\mathcal{E}$  en esa molalidad con (13.48). Algunos resultados para  $\gamma_\pm$  de HCl(ac) a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar son 0.905 a 0.01 mol/kg, 0.796 a 0.1 mol/kg y 0.809 a 1 mol/kg (figura 10.8).

### Determinación de pH

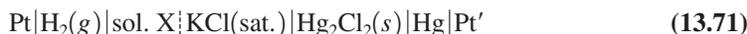
El símbolo  $pb$  significa  $-\log_{10} b$ , donde  $b$  es alguna cantidad física:  $pb \equiv -\log_{10} b$ . Por ejemplo,

$$\begin{aligned} pc(\text{H}^+) &\equiv -\log_{10} [c(\text{H}^+)/c^\circ], & pm(\text{H}^+) &\equiv -\log_{10} [m(\text{H}^+)/m^\circ] \\ pa_c(\text{H}^+) &\equiv -\log_{10} a_c(\text{H}^+), & pa_m(\text{H}^+) &\equiv -\log_{10} a_m(\text{H}^+) \end{aligned} \quad (13.70)$$

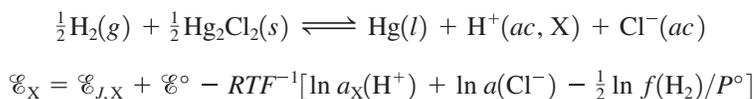
donde se insertaron  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$  y  $m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}$  para que los argumentos de los logaritmos sean adimensionales (como deben ser). En (13.70),  $a_c(\text{H}^+)$  y  $a_m(\text{H}^+)$  son las actividades en la escala de concentración y en la escala de molalidad de  $\text{H}^+$  [ecuación (10.32)].

A lo largo de los años, cada una de las cantidades en (13.70) se ha denominado “el pH” de una solución. La definición presente de pH no es ninguna de ellas. En cambio, el pH se define de manera operacional para producir una cantidad que se mida con facilidad y de manera reproducible, y que es casi igual a  $-\log_{10} a_m(\text{H}^+)$  según lo permite la teoría presente.

Para entender la definición actual de pH, considere la celda



que consiste en un electrodo de calomel saturado y en un electrodo de hidrógeno sumergido en una solución acuosa X cuya actividad en la escala de molalidad de  $\text{H}^+$  es  $a_x(\text{H}^+)$ . La reacción de celda y la fem  $\mathcal{E}_x$  [ecuación (13.51)] son



donde  $\mathcal{E}_{J,X}$  es el potencial de unión entre la solución X y la solución saturada de KCl. En tanto la intensidad iónica de la solución X sea razonablemente baja,  $\mathcal{E}_{J,X}$  debe ser pequeña, debido a la solución concentrada de KCl (véase la sección 13.8).

Si se establece una segunda celda idéntica a (13.71) excepto que la solución X se sustituye por la solución S, entonces la fem  $\mathcal{E}_s$  de esta celda será

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_{J,S} + \mathcal{E}^\circ - RTF^{-1}[\ln a_s(\text{H}^+) + \ln a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \ln f(\text{H}_2)/P^\circ]$$

donde  $a_s(\text{H}^+)$  es la actividad de  $\text{H}^+$  en la solución S. La resta da

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x - \mathcal{E}_s &= \mathcal{E}_{J,X} - \mathcal{E}_{J,S} - RTF^{-1}[\ln a_x(\text{H}^+) - \ln a_s(\text{H}^+)] \\ RTF^{-1}(\ln 10)[-\log_{10} a_x(\text{H}^+) + \log_{10} a_s(\text{H}^+)] &= \mathcal{E}_x - \mathcal{E}_s + \mathcal{E}_{J,S} - \mathcal{E}_{J,X} \\ pa_x(\text{H}^+) &= pa_s(\text{H}^+) + \frac{\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_s}{RTF^{-1} \ln 10} + \frac{\mathcal{E}_{J,S} - \mathcal{E}_{J,X}}{RTF^{-1} \ln 10} \end{aligned} \quad (13.72)$$

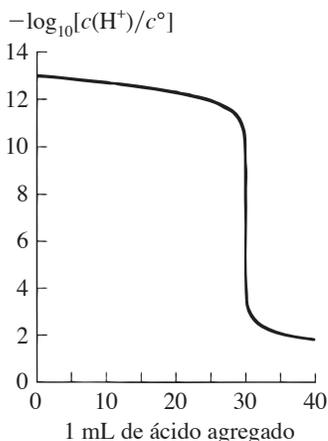
donde se usó  $pa_x(\text{H}^+) \equiv -\log_{10} a_x(\text{H}^+)$  y  $\ln x = (\ln 10)(\log_{10} x)$  [ecuación (1.71)].

Si las soluciones X y S son razonablemente semejantes, los potenciales de unión  $\mathcal{E}_{J,X}$  y  $\mathcal{E}_{J,S}$  serán aproximadamente iguales, y se ignora el último término en (13.72). Por analogía con (13.72) y el último término omitido, el pH de la solución X se define como

$$\text{pH}(X) \equiv \text{pH}(S) + \frac{\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_s}{RTF^{-1} \ln 10} \quad (13.73)$$

En esta ecuación,  $\text{pH}(S)$  es el valor de pH asignado para una solución estándar. Los valores de  $\text{pH}(S)$  son números que se eligen casi iguales a  $-\log_{10} a_s(\text{H}^+)$  según lo permite el conocimiento presente. Se tiene  $a_s(\text{H}^+) = \gamma_s(\text{H}^+)m(\text{H}^+)/m^\circ$ . En una solución con intensidad iónica baja es posible calcular un valor razonablemente exacto de  $\gamma_s(\text{H}^+)$  a partir de una forma extendida de la ecuación de Debye-Hückel, para permitir que  $-\log_{10} a_s(\text{H}^+)$  se estime con exactitud para la solución S de composición conocida. Los valores asignados de  $\text{pH}(S)$  se tabulan en *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002). Como un ejemplo, el  $\text{pH}(S)$  asignado de 0.0500 mol/kg de hidrogenofotalato de potasio acuoso a 25°C y 1 bar es 4.005.

El pH definido en la ecuación (13.73) difiere de  $pa_{m,x}(\text{H}^+)$  porque  $\mathcal{E}_{J,S} - \mathcal{E}_{J,X}$  no es precisamente cero y debido a que los valores estándar asignados de  $\text{pH}(S)$  no son precisamente iguales a  $pa_s(\text{H}^+)$ . La definición actual de pH proporciona una cantidad que se mide con facilidad en lugar de una cantidad que tiene un significado termodinámico preciso. En soluciones de baja intensidad iónica y pH en el intervalo de 2 a 12, el pH definido operacionalmente en (13.73)



**Figura 13.15**

Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte. El pH cambia con rapidez en el punto final de titulación.

está probablemente dentro de 0.02 de  $-\log_{10} a_m(\text{H}^+)$ . En solución acuosa,  $a_m(\text{H}^+)$  difiere sólo un poco de  $a_c(\text{H}^+)$ ; véase el problema 10.23.

En medidores de pH comerciales, el electrodo de hidrógeno en (13.71) se sustituye por un electrodo de vidrio (sección 13.11).

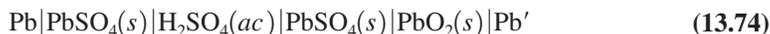
### Valoraciones potenciométricas

En una valoración ácido-base, el pH cambia con rapidez cuando se alcanza el punto de neutralización. La pendiente de una gráfica de pH contra volumen de reactivo añadido es un máximo en el punto extremo (figura 13.15). El control del pH con un medidor de pH permite determinar los puntos extremos. La solución que se valora es la solución X en la celda (13.71). Para efectuar potenciométricamente valoraciones redox, la solución que se valora debe formar parte de una celda galvánica cuya fem se encuentre en supervisión.

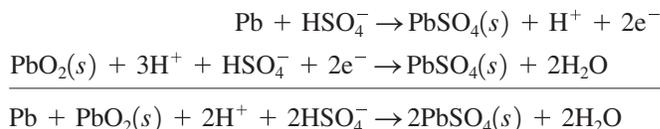
## 13.10 BATERÍAS

El término **batería** significa ya sea una celda galvánica individual o varias celdas galvánicas conectadas en serie, en cuyo caso las fem son aditivas.

La batería de plomo de los automóviles consiste en tres o seis celdas galvánicas en serie y tiene una fem de 6 o 12 V. Cada celda es



Las reacciones son



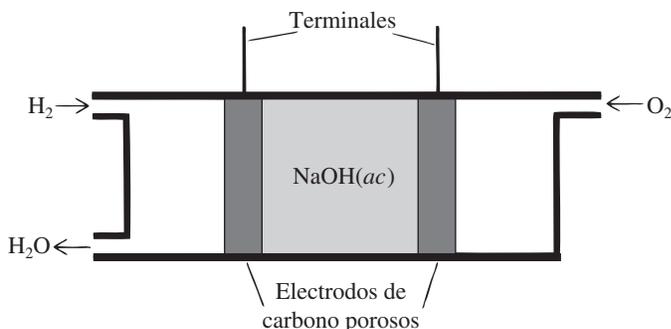
La celda es reversible y se recarga con facilidad.

El programa espacial de Estados Unidos y el objetivo de desarrollar automóviles accionados con electricidad alentaron el avance de muchas nuevas baterías.

Una *celda de combustible* es una celda galvánica en la cual los reactivos se alimentan de manera continua a cada uno de los electrodos desde el exterior de la celda. La figura 13.16 muestra una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno cuyo diagrama es



Los electrodos están hechos de grafito poroso (un buen conductor). Los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se alimentan y difunden de manera continua en los poros del electrodo. La solución de electrolito también se difunde de manera parcial en los poros. Cada electrodo está impregnado de un catalizador (como Pt) para acelerar la oxidación o reducción de la reacción media. En los poros del ánodo,  $\text{H}_2$  se oxida en  $\text{H}^+$ , de acuerdo con  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ . El  $\text{H}^+$  se neutraliza mediante el  $\text{OH}^-$  del electrolito ( $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ), por lo que la reacción neta del ánodo es  $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$ . En el cátodo, el oxígeno se reduce:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ . La reacción neta es  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . En las naves espaciales de Estados Unidos se suministra potencia para calor, iluminación y comunicación de radio con celdas de combustible



**Figura 13.16**

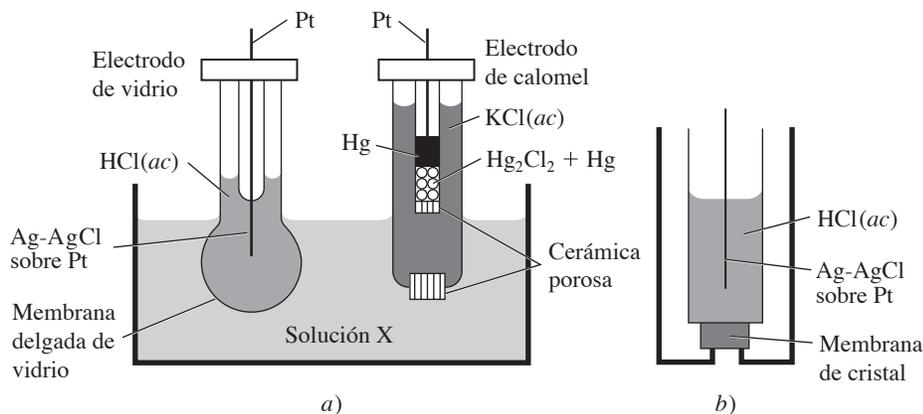
Celda de combustible de hidrógeno-oxígeno.

hidrógeno-oxígeno. Se realiza mucha investigación para reducir el costo y aumentar la eficiencia de las celdas de combustible. En vez de hidrógeno es posible usar hidrocarburos o metanol. En vez de oxígeno, se puede usar aire. En lugar de una solución acuosa, una delgada membrana polimérica conductora de protones puede servir como electrolito. Los electrodos pueden ser nanotubos porosos de Ni o carbono recubiertos con Pt.

### 13.11 ELECTRODOS DE MEMBRANA SELECTIVOS DE IONES

Un **electrodo de membrana selectivo de iones** contiene una membrana de vidrio cristalina o líquida para la cual la diferencia de potencial de la membrana y una solución de electrolito con la que está en contacto se determina por medio de la actividad de un ion particular.

El electrodo de membrana más común es el **electrodo de vidrio** [figura 13.17a], el cual contiene una membrana muy delgada de vidrio de composición especial. El vidrio contiene una red tridimensional de átomos de Si y O enlazados covalentemente con una carga negativa neta, más iones positivos, por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , en los espacios en la red Si-O. Los iones positivos de los metales alcalinos se desplazan a través del vidrio, lo que le da una conductividad eléctrica muy débil. Lo delgado (0.005 cm) de la membrana reduce su resistencia. Incluso así, la resistencia de los electrodos de vidrio van de  $10^7$  a  $10^9$  ohms. La alta resistencia hace que sean inexactas las mediciones de fem con un potenciómetro (figura 13.8) porque el galvanómetro no detecta con facilidad las corrientes implicadas en extremo ligeras, de modo que se usa un voltímetro electrónico. Un electrodo de Ag—AgCl y una solución de llenado interno de HCl acuoso se sellan como parte del electrodo de vidrio.



**Figura 13.17**

a) Medición de pH con un electrodo de vidrio. b) Electrodo de membrana de cristal.

La principal aplicación de los electrodos de vidrio es la medición de pH. Para medir el pH de la solución X, se establece la celda [figura 13.17a)]



Sea ésta la celda X con fem  $\mathcal{E}_X$ .

Antes de usar un electrodo de vidrio recién hecho, se sumerge en agua por unas cuantas horas. Los cationes monovalentes, por ejemplo,  $\text{Na}^+$ , en la superficie de vidrio y cerca de ella se sustituyen por iones  $\text{H}^+$  del agua. Cuando el electrodo de vidrio se sumerge en la solución X, se establece un equilibrio entre los iones  $\text{H}^+$  en solución y los iones  $\text{H}^+$  en la superficie de vidrio. Esta transferencia de carga entre el vidrio y la solución produce una diferencia de potencial entre el vidrio y la solución. La ecuación (13.23) da

$$\phi(X) - \phi(\text{vidrio}) = [\mu^{\text{vidrio}}(\text{H}^+) - \mu^X(\text{H}^+)]/F \quad (13.75)$$

La fem  $\mathcal{E}_X$  de la celda X es igual a (13.75) más las  $\Delta\phi$  en todas las demás interfases.

Considere que la solución X se sustituye por una solución estándar S, para dar la celda S con fem  $\mathcal{E}_S$ . De manera semejante a (13.75), se tiene

$$\phi(S) - \phi(\text{vidrio}) = [\mu^{\text{vidrio}}(\text{H}^+) - \mu^S(\text{H}^+)]/F \quad (13.76)$$

Si se supone que el potencial de la unión líquida  $\mathcal{E}_{J,X}$  entre la solución X y el electrodo de calomel es igual al potencial de unión  $\mathcal{E}_{J,S}$  entre la solución S y el electrodo de calomel, entonces

las  $\Delta\phi$  para las celdas X y S son las mismas en todas las interfases excepto en la interfase X o S de vidrio-solución. Por tanto,  $\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_S$  es igual a (13.75) menos (13.76), y  $\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_S = \mu^S(\text{H}^+)/F - \mu^X(\text{H}^+)/F$ . La sustitución de  $\mu(\text{H}^+) = \mu^{\circ,\text{ac}}(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+)$  para  $\mu^S(\text{H}^+)$  y  $\mu^X(\text{H}^+)$ , y el uso de (1.71), resultan en

$$\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_S = RTF^{-1} (\ln 10) [\log_{10} a^S(\text{H}^+) - \log_{10} a^X(\text{H}^+)]$$

donde  $a^S(\text{H}^+)$  y  $a^X(\text{H}^+)$  son las actividades de  $\text{H}^+$  en las soluciones S y X. Ahora se sustituye  $\log_{10} a^S(\text{H}^+)$  por  $-\text{pH}(S)$ , donde el  $\text{pH}(S)$  definido de la solución estándar se aproxima mucho a  $-\log_{10} a^S(\text{H}^+)$ . Como se usaron las mismas aproximaciones que en la sección 13.9 [a saber, con la suposición de potenciales de unión líquida iguales y un valor definido de  $\text{pH}(S)$ ], se sustituye  $\log_{10} a^X(\text{H}^+)$  por  $-\text{pH}(X)$  para obtener

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_S)F(RT \ln 10)^{-1}$$

que es la misma que la ecuación (13.73). Por tanto, un electrodo de vidrio puede sustituir al electrodo de hidrógeno en las mediciones de  $\text{pH}$ .

El vidrio se elabora al enfriar una mezcla fundida de  $\text{SiO}_2$  y óxidos metálicos. Al variar la composición del vidrio se produce un electrodo de vidrio sensible a un ion diferente a  $\text{H}^+$ . Ejemplos de estos iones son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Tl}^+$ .

La membrana de vidrio puede sustituirse por un cristal de sal “insoluble” en agua y que tiene una conductividad iónica significativa a temperatura ambiente. La figura 13.17b) muestra un electrodo de membrana de cristal. Como ejemplo, un cristal de  $\text{LaF}_3$  da una membrana sensible a  $\text{F}^-$ ; existe un equilibrio entre el  $\text{F}^-$  adsorbido en la superficie de cristal y  $\text{F}^-$  en la solución en la que se sumerge el electrodo, y una ecuación como (13.75) se cumple con  $\text{F}^-$  en lugar de  $\text{H}^+$  y  $-\text{F}$  en lugar de  $F$ .

Los electrones de membrana selectiva de iones permiten la medición de actividades de ciertos iones difíciles de determinar mediante métodos analíticos tradicionales. Son ejemplos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ .

Los microelectrodos de vidrio se usan para emitir actividades de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en tejidos biológicos.

## 13.12 EQUILIBRIO DE MEMBRANA

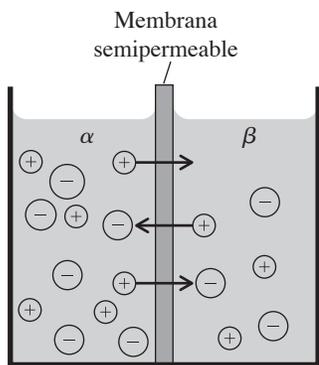


Figura 13.18

Dos soluciones de  $\text{KCl}(ac)$  separadas por una membrana permeable sólo a  $\text{K}^+$ . La difusión de  $\text{K}^+$  a través de la membrana produce un potencial transmembrana.

Considere dos soluciones de  $\text{KCl}$  ( $\alpha$  y  $\beta$ ) separadas por una membrana permeable a  $\text{K}^+$  pero impermeable a  $\text{Cl}^-$  y al (los) solvente(s) (figura 13.18). Sea la solución  $\alpha$  más concentrada que  $\beta$ . Los iones  $\text{K}^+$  tenderán a difundirse a través de la membrana de  $\alpha$  a  $\beta$ . Esto produce una carga positiva neta en el lado  $\beta$  de la membrana y una carga negativa neta en el lado  $\alpha$ . La carga negativa en la solución  $\alpha$  retarda la difusión de  $\text{K}^+$  desde  $\alpha$  hacia  $\beta$  y acelera la difusión de  $\text{K}^+$  desde  $\beta$  hacia  $\alpha$ . A la larga se alcanza un equilibrio en el cual las tasas de difusión de  $\text{K}^+$  son iguales. En equilibrio, la solución  $\beta$  está a un potencial eléctrico mayor que  $\alpha$ , como resultado de la transferencia de una cantidad químicamente indetectable de  $\text{K}^+$ .

Para deducir una expresión relativa a la diferencia de potencial a través de la membrana, considere dos soluciones de electrolito  $\alpha$  y  $\beta$  separadas por una membrana permeable al ion  $k$  y posiblemente a alguno (pero no a todos) de los demás iones presentes; la membrana es impermeable al (los) solvente(s). En equilibrio,  $\tilde{\mu}_k^\alpha = \tilde{\mu}_k^\beta$  [ecuación (13.20)]. El uso de  $\tilde{\mu}_k^\alpha = \mu_k^\alpha + z_k F \phi^\alpha = \mu_k^{\circ,\alpha} + RT \ln a_k^\alpha + z_k F \phi^\alpha$  [ecuaciones (13.19) y (11.2)] da

$$\begin{aligned} \mu_k^{\circ,\alpha} + RT \ln a_k^\alpha + z_k F \phi^\alpha &= \mu_k^{\circ,\beta} + RT \ln a_k^\beta + z_k F \phi^\beta \\ \Delta\phi \equiv \phi^\beta - \phi^\alpha &= -\frac{\mu_k^{\circ,\beta} - \mu_k^{\circ,\alpha}}{z_k F} - \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha} \end{aligned} \quad (13.77)$$

$\Delta\phi$  es el **potencial de membrana** (o **transmembrana**). Advierta la semejanza de (13.77) con la ecuación de Nernst (13.41).

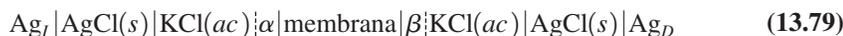
Si los solventes en las soluciones  $\alpha$  y  $\beta$  son los mismos, entonces  $\mu_k^{\circ,\alpha} = \mu_k^{\circ,\beta}$  y (13.77) se convierte en

$$\phi^\beta - \phi^\alpha = -\frac{RT}{z_k F} \ln \frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha} = \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{\gamma_k^\alpha m_k^\alpha}{\gamma_k^\beta m_k^\beta} \quad (13.78)$$

Si la membrana es permeable a varios iones, las actividades de equilibrio y el valor de equilibrio de  $\Delta\phi$  debe ser tal que (13.78) se satisfaga para cada ion que pase a través de la membrana.

La situación precedente donde la membrana es impermeable al solvente se llama *equilibrio de membrana no osmótica*. Lo más común es que la membrana sea permeable al solvente, así como a uno o más de los iones. Los requerimientos de iguales potenciales electroquímicos en las dos fases para el solvente y para los iones que permean llevan a una diferencia de presión entre las dos soluciones en equilibrio. La ecuación para  $\Delta\phi$  en *equilibrio de membrana osmótico* (llamado también *equilibrio de membrana de Donnan*) es más complicada que (13.78). (Véase *Guggenheim*, sección 8.08, para el tratamiento.) Sin embargo, en soluciones diluidas, la ecuación (13.78) resulta una buena aproximación para el equilibrio de membrana osmótico.

La diferencia de potencial entre las soluciones  $\alpha$  y  $\beta$  se mide con razonable exactitud al establecer la celda



en la cual los puentes salinos de KCl concentrado conectan cada solución con un electrodo de Ag—AgCl. En tanto  $\alpha$  y  $\beta$  estén razonablemente diluidas, la suma de los potenciales de unión líquida será pequeña (1 o 2 mV). Por consiguiente, hasta una buena aproximación, la fem de la celda es  $\mathcal{E} \equiv \phi(\text{Ag}_D) - \phi(\text{Ag}_I) = \phi(\beta \text{ sol.}) - \phi(\alpha \text{ sol.})$ , pues la diferencia de potencial en las interfases de la izquierda del diagrama de  $\alpha$  se cancelan con aquellas a la derecha de  $\beta$ .

La ecuación de Nernst (13.78) se aplica sólo cuando existe equilibrio de membrana. No se aplica a potenciales de membrana de celda en organismos vivos, porque las soluciones en estos últimos no están en equilibrio. (En equilibrio, nada sucede. Si usted está en equilibrio, está muerto.) Hay un análisis de los potenciales de membranas de células nerviosas en la sección 13.15.

### 13.13 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

En la sección 13.2 se vio que la región de interfase entre dos fases totales suele contener una distribución completa de carga eléctrica resultado de *a*) transferencia de carga entre fases, *b*) adsorción desigual de iones positivos y negativos, *c*) orientación de moléculas con momentos de dipolos permanentes y *d*) distorsión (polarización) de carga electrónica en moléculas. Por razones históricas, la distribución de carga en la región de interfase se denomina **doble capa eléctrica**.

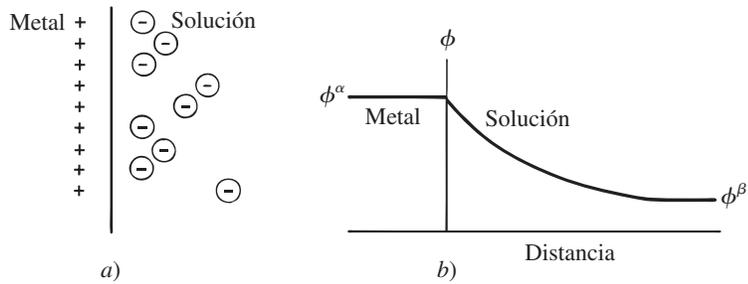
Se considerará la doble capa en la interfase entre un electrodo metálico y una solución de electrolito acuosa, por ejemplo, entre Cu y  $\text{CuSO}_4(ac)$ . Suponga que el electrodo tiene carga positiva debido a una ganancia neta de iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución. En 1924, Stern propuso que algunos iones negativos de exceso en la solución son adsorbidos en el electrodo y se mantienen a una distancia fija determinada por el radio iónico mientras el movimiento térmico distribuye el resto de los iones negativos de exceso en forma difusa en la región de interfase [figura 13.19a)].

La figura 13.19b) muestra la variación en el potencial eléctrico  $\phi$  con la distancia desde el electrodo, según se calcula a partir del modelo de Stern. Cuando se pasa de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ , el potencial eléctrico en la región de interfase (sección 7.7) cambia de manera gradual de  $\phi^\alpha$  a  $\phi^\beta$ . Si  $z$  es la dirección perpendicular a la interfase  $\alpha$ - $\beta$ , la derivada  $\partial\phi/\partial z$  es distinta de cero en la región de interfase, por lo que el campo eléctrico  $E_z = -\partial\phi/\partial z$  [ecuación (13.11)] es distinto de cero en la región de interfase. Un ion o electrón con carga  $Q$  que se mueve desde la fase total  $\alpha$  hasta la fase total  $\beta$  experimenta una fuerza eléctrica en la región de interfase y su energía eléctrica cambia por  $(\phi^\beta - \phi^\alpha)Q$  [ecuación (13.10)]. Esto se refleja en el término  $z_i F \phi^\alpha$  en el potencial electroquímico (13.19).

Es probable que el modelo de Stern sea en esencia correcto. Sin embargo, Stern no consideró de manera explícita la orientación de los dipolos de agua en el electrodo. La mayor parte de la superficie del electrodo está cubierta por una capa de moléculas de agua adsorbidas. Si el electrodo está cargado positivamente, la mayoría de las moléculas de agua en la capa adsorbida tendrán sus lados negativos (oxígeno) en contacto con el electrodo. Esta orientación de los momentos dipolares de agua afecta a  $\phi$  en la región de interfase.

**Figura 13.19**

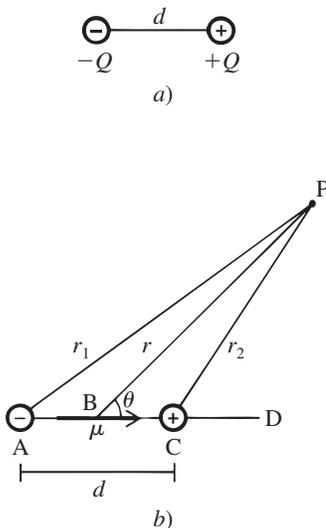
a) Doble capa eléctrica en el modelo de Stern. b) Potencial eléctrico contra distancia en el modelo de Stern.



El campo eléctrico en la región de interfase electrodo-solución es en extremo elevado. La tabla 13.1 indica que las diferencias de potencial electrodo-solución son por lo común de alrededor de 1 V. El espesor de la región de interfase electrodo-solución es del orden de 50 Å. Si  $z$  es la dirección perpendicular a la interfase, entonces  $|E_z| = d\phi/dz \approx \Delta\phi/\Delta z \approx (1 \text{ V})/(50 \times 10^{-8} \text{ cm}) = 2 \times 10^6 \text{ V/cm}$ .

### 13.14 MOMENTOS DIPOLARES Y POLARIZACIÓN

Como se observó en las secciones 13.2 y 13.13, la orientación de moléculas con momentos dipolares y la distorsión (polarización) de distribuciones de carga molecular contribuyen a las diferencias de potencial de interfase en sistemas electroquímicos como celdas galvánicas. Esta sección analiza los momentos dipolares moleculares y la polarización.



**Figura 13.20**

a) Dipolo eléctrico. b) Cálculo del potencial eléctrico del dipolo.

#### Momentos dipolares

Dos cargas  $Q$  y  $-Q$  iguales en magnitud y opuestas en signo, y separadas por una distancia  $d$  pequeña en comparación con las distancias de las cargas a un observador, constituyen un **dipolo eléctrico** [figura 13.20a)]. El **momento dipolar eléctrico**  $\mu$  de un dipolo eléctrico se define como un vector de magnitud

$$\mu \equiv Qd \quad (13.80)^*$$

y una dirección de la carga negativa a la positiva. La unidad del SI de  $\mu$  es el coulomb-metro (C m).

Sea  $\phi$  el potencial eléctrico producido por un dipolo. De la ecuación (13.12) y la figura 13.20b), se tiene  $\phi = Q/4\pi\epsilon_0 r_2 - Q/4\pi\epsilon_0 r_1$ . En concordancia con la definición anterior y un dipolo eléctrico, se asume que  $r \gg d$ , donde  $r$  es la distancia al punto P en el cual se calcula  $\phi$ . Para  $r \gg d$ , la geometría muestra (problema 13.58) que el potencial eléctrico  $\phi$  de un dipolo se aproxima bien como

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \cos \theta}{r^2} \quad \text{para } r \gg d \quad (13.81)$$

donde el ángulo  $\theta$  se define en la figura 13.20b).

Advierta que  $\phi$  para un dipolo decae en proporción a  $1/r^2$ , en contraste con  $\phi$  para una carga individual (un monopolo), que decae en proporción a  $1/r$  [ecuación (13.12)]. Como el campo eléctrico se encuentra mediante diferenciación de  $\phi$  [ecuación (13.11)], el campo eléctrico de un dipolo decae en proporción a  $1/r^3$ , comparado con  $1/r^2$  para una carga individual. *El campo de fuerza de un dipolo es de alcance relativamente corto comparado con el campo de fuerza de largo alcance de una carga individual.*

Considere una distribución de varias cargas eléctricas  $Q_i$ , con la carga total igual a cero:  $\sum_i Q_i = 0$ . Si se calcula el potencial eléctrico de la distribución en cualquier punto cuya distancia desde esta última sea mucho mayor que la distancia entre cualesquiera dos cargas de la distribución, se encuentra que el potencial está dado por (13.81) en tanto el **momento dipolar eléctrico** de la distribución de carga se defina como

$$\mu \equiv \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \quad (13.82)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  es el vector desde el origen (elegido en forma arbitraria) hasta la carga  $Q_i$ . (Este enunciado se comprueba en E. R. Peck, *Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill, 1953, p. 29.) Así, el potencial eléctrico producido por una molécula neutra en un punto muy lejano de la molécula

está dado por (13.81) y (13.82). Como las cargas de la molécula están en movimiento,  $\mathbf{r}_i$  debe interpretarse como una ubicación promedio para la carga  $Q_i$ . Para una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , la cual tiene 10 electrones y 3 núcleos, la suma en (13.82) tiene 13 términos.

Para una distribución que consiste en una carga  $-Q$  cuyas coordenadas  $(x, y, z)$  son  $(-\frac{1}{2}d, 0, 0)$  y una carga  $Q$  con coordenadas  $(\frac{1}{2}d, 0, 0)$ , la ecuación (13.82) produce  $\mu_x = \sum_i Q_i x_i = -Q(-\frac{1}{2}d) + Q(\frac{1}{2}d) = Qd$  y  $\mu_y = 0 = \mu_z$ , en concordancia con (13.80).

La sumatoria en (13.82) puede escribirse como una sumatoria sobre las cargas negativas más una sumatoria sobre las cargas positivas. Una molécula tiene un momento dipolar distinto de cero si los centros efectivos de la carga negativa y la carga positiva no coinciden. Algunas moléculas con  $\mu \neq 0$  son  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (que es no lineal) y  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Algunas moléculas con  $\mu = 0$  son  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  (que es lineal),  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Se dice que una molécula es **polar** o **no polar** si  $\mu \neq 0$  o  $\mu = 0$ , respectivamente.

### Polarización

Cuando una molécula con momento dipolar cero se pone en un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$ , el campo desplaza los centros de las cargas positiva y negativa, lo que **polariza** la molécula y le da un **momento dipolar inducido**  $\mu_{\text{ind}}$ . Por ejemplo, si una carga positiva se pone dentro del plano de una molécula de benceno, las posiciones promedio de los electrones se desplazarán hacia arriba, para dar a la molécula un momento dipolar cuya dirección es perpendicular al plano molecular. Si la molécula tiene un momento dipolar  $\mu$  distinto de cero (en ausencia de cualquier campo externo), el momento inducido  $\mu_{\text{ind}}$  producido por el campo se sumará al momento dipolar permanente  $\mu$ . El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico  $\mathbf{E}$  experimentado por la molécula:

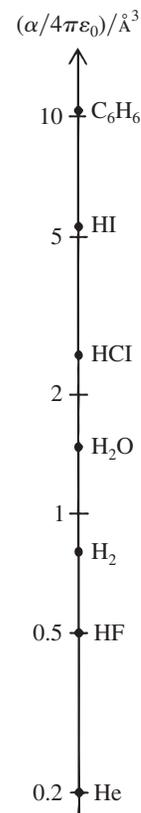
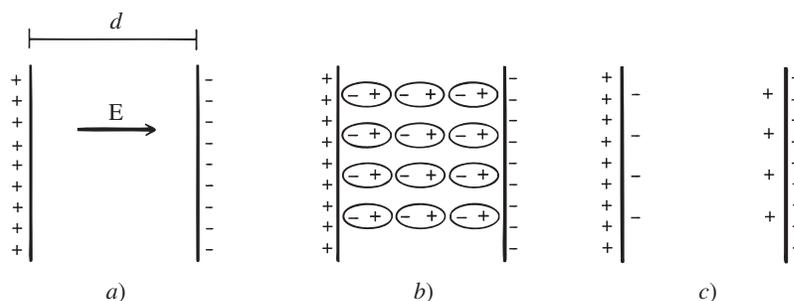
$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (13.83)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\alpha$  se denomina la **polarizabilidad (eléctrica)** de la molécula. En realidad,  $\alpha$  es una función de dirección en la molécula. Por ejemplo, la polarizabilidad de  $\text{HCl}$  a lo largo del enlace difiere de su polarizabilidad en una dirección perpendicular al eje del enlace. En líquidos y gases, donde las moléculas rotan con rapidez, se usa una  $\alpha$  promediada sobre la dirección.

El campo eléctrico en puntos muy alejados de una molécula aislada neutra se determina mediante la magnitud y orientación del momento dipolar eléctrico  $\mu$  de la molécula. Cuando la molécula interactúa con otras moléculas, tiene un momento dipolar inducido  $\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}$  además de su momento permanente  $\mu$ . El momento dipolar molecular  $\mu$  y la polarizabilidad molecular  $\alpha$  determinan en gran medida las interacciones intermoleculares en sustancias que no tienen enlace de hidrógeno.

La polarizabilidad molecular aumenta con el número creciente de electrones y se incrementa cuando los electrones están ligados con menos fuerza al núcleo. De acuerdo con (13.82), (13.83) y (13.3), las unidades del SI de  $\alpha$  son  $(\text{C m})/(\text{N C}^{-1}) = \text{C}^2 \text{ m N}^{-1}$ . De (13.2), las unidades de  $\alpha/4\pi\epsilon_0$  son  $\text{m}^3$ , que es una unidad de volumen. Las polarizabilidades se tabulan a menudo como valores de  $\alpha/4\pi\epsilon_0$ . Algunos valores se muestran en la figura 13.21.

Se dice que un pequeño volumen en un pedazo de materia está **no polarizado** o **polarizado** eléctricamente si el momento del dipolo neto del volumen es cero o distinto de cero, respectivamente. Un pequeño volumen dentro de la fase total de agua líquida pura no está polarizado; los dipolos moleculares se orientan al azar, de manera que su suma vectorial es cero. En una solución de electrolito, el agua en la vecindad de cada ion está polarizada debido a la orientación de los dipolos de  $\text{H}_2\text{O}$  y a los momentos de dipolo inducidos.



**Figura 13.21**

Polarizabilidades (divididas entre  $4\pi\epsilon_0$ ) para algunas moléculas. La escala es logarítmica.

**Figura 13.22**

a) Capacitor. b) Orientación de los dipolos moleculares de un dieléctrico en un capacitor. c) Cargas superficiales que resultan de la polarización dieléctrica.

Considere dos placas metálicas planas y paralelas con cargas opuestas de igual magnitud. Éste es un *capacitor* o *condensador* (figura 13.22). El campo eléctrico  $E$  en la región entre las placas es constante. (La demostración está en *Halliday y Resnick*, sección 30-2.) Sea  $x$  la dirección perpendicular a las placas. La integración de  $E_x = -\partial\phi/\partial x$  con  $E_x = E = \text{const.}$  da la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre las placas

$$|\Delta\phi| = Ed \quad (13.84)$$

donde  $d$  es la distancia entre las placas.

Cuando una sustancia no conductora (un **dieléctrico**) se coloca entre las placas, el no conductor se polariza, como consecuencia de dos efectos: 1) El campo eléctrico de las placas tiende a orientar los dipolos permanentes del dieléctrico de manera que los extremos negativos de los momentos se ubican hacia la placa positiva. El grado de orientación que se muestra en la figura 13.22b) es muy exagerado. La orientación está lejos de ser completa, pues a ella se opone el movimiento térmico de las moléculas. 2) El campo eléctrico de las placas produce momentos dipolares inducidos  $\mu_{\text{ind}}$  orientados con sus extremos negativos hacia la placa positiva. Para un dieléctrico cuyas moléculas tienen momentos dipolares permanentes cero, la **polarización de orientación** (efecto 1) está ausente. La **polarización inducida** (o **distorsión**) (efecto 2) siempre está presente.

Para cualquier volumen pequeño en una fase total del dieléctrico polarizado, la carga neta es cero. Sin embargo, debido a la polarización, hay una carga negativa en la superficie del dieléctrico en contacto con la placa positiva y una carga positiva en la superficie opuesta del dieléctrico [figura 13.22c)]. Estas cargas de superficie cancelan parcialmente el efecto de las cargas en las placas metálicas, lo que reduce el campo eléctrico en la región entre las placas y también la diferencia de potencial entre ellas.

### Constantes dieléctricas

La **constante dieléctrica** (o **permitividad relativa**)  $\epsilon_r$  de un dieléctrico se define mediante  $\epsilon_r \equiv E_0/E$ , donde  $E_0$  y  $E$  son los campos eléctricos en el espacio entre las placas de un condensador cuando las placas están separadas por un vacío y por el dieléctrico, respectivamente. La ecuación (13.84) da  $E_0/E = \Delta\phi_0/\Delta\phi$ , donde  $\Delta\phi_0$  y  $\Delta\phi$  son las diferencias de potencial entre las placas en ausencia y presencia del dieléctrico. Por tanto,

$$\epsilon_r \equiv E_0/E = \Delta\phi_0/\Delta\phi \quad (13.85)$$

Sea  $Q$  el valor absoluto de la carga en una de las placas y  $\mathcal{A}$  su área. En ausencia de un dieléctrico, el campo eléctrico entre las placas es  $E_0 = Q/\epsilon_0\mathcal{A}$  [ecuación (30-2) en *Halliday y Resnick*]. Con un dieléctrico entre las placas, sea  $Q_p$  el valor absoluto de la carga sobre una superficie del dieléctrico polarizado.  $Q_p$  neutraliza parte de la carga sobre la placa, por lo que el campo es ahora  $E = (Q - Q_p)/\epsilon_0\mathcal{A}$ . En consecuencia,  $E_0/E = Q/(Q - Q_p) = \epsilon_r$ , donde se usó (13.85). Por tanto,

$$Q - Q_p = Q/\epsilon_r \quad (13.86)$$

La desviación de  $\epsilon_r$  de 1 se debe a dos efectos: la polarización inducida y la orientación de los momentos dipolares permanentes. De tal modo,  $\epsilon_r$  se incrementa cuando la polarizabilidad molecular  $\alpha$  aumenta y  $\epsilon_r$  aumenta cuando crece el momento dipolar eléctrico molecular  $\mu$ . Con la ley de distribución de Boltzmann para describir las orientaciones de los dipolos en el campo eléctrico aplicado se demuestra que para gases puros (polares o no polares) en presión baja o moderada, y para líquidos o sólidos no polares,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (13.87)$$

[Para la deducción, véase *McQuarrie* (1973), cap. 13.] En la **ecuación de Debye-Langevin** (13.87),  $M$  es la masa molar (no el peso molecular),  $\rho$  es la densidad,  $k$  es la constante de Boltzmann (3.57),  $N_A$  es la constante de Avogadro y  $T$  es la temperatura. Se puede mostrar que  $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$  aumenta cuando  $\epsilon_r$  crece (problema 13.65).

La constante dieléctrica  $\epsilon_r$  se mide con la ecuación (13.85). De (13.87), una gráfica de  $M\rho^{-1}(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$  contra  $1/T$  es una línea recta con pendiente  $N_A\mu^2/9\epsilon_0k$  y ordenada al origen  $N_A\alpha/3\epsilon_0$ . Una gráfica de este tipo permite encontrar  $\alpha$  y  $\mu$  de las moléculas de gas.

Debido a las interacciones soluto-solvente, la ecuación de Debye-Langevin no se aplica estrictamente a soluciones líquidas de moléculas polares en un solvente no polar, aunque se aplica a menudo en forma modificada a tales soluciones para obtener valores aproximados de  $\mu$ . Existen muchas modificaciones de este tipo [véase H. B. Thompson, *J. Chem. Educ.*, **43**, 66 (1966)], y por lo común producen momentos dipolares con errores de alrededor de 10 por ciento.

En la figura 13.23 se grafican algunas constantes dieléctricas para líquidos y sólidos a 25°C y 1 bar. Las altas constantes dieléctricas de H<sub>2</sub>O y HCN se deben a sus altos momentos dipolares. La constante dieléctrica de un cristal individual depende de su orientación en el capacitor. Suelen darse valores de  $\epsilon_r$  para sólidos respecto de una mezcla de pequeños cristales con orientaciones aleatorias.

Para gases,  $\epsilon_r$  es muy cercana a 1, y  $\epsilon_r + 2$  se toma como 3 en (13.87). Como  $\rho$  es proporcional a  $P$ , la ecuación (13.87) muestra que  $\epsilon_r - 1$  para un gas aumenta en esencia de manera lineal con  $P$  a  $T$  constante. Algunos valores de  $\epsilon_r$  a 20°C y 1 atm son 1.00054 para aire, 1.00092 para CO<sub>2</sub>, 1.0031 para HBr y 1.0025 para *n*-pentano.

En líquidos polares,  $\epsilon_r$  disminuye cuando  $T$  aumenta (figura 13.24). En temperaturas mayores, el movimiento térmico aleatorio disminuye la polarización de orientación. En líquidos no polares, la polarización de orientación está ausente, por lo que  $\epsilon_r$  varía sólo un poco con  $T$ . Esta variación se debe al cambio en  $\rho$  con  $T$  en la ecuación (13.87).

Considere dos cargas  $Q_1$  y  $Q_2$  inmersas en un fluido dieléctrico con constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , y que las cargas están separadas por al menos varias moléculas del dieléctrico. La carga  $Q_1$  polariza el dieléctrico en su vecindad inmediata. Sea  $Q_1$  positiva. Las cargas negativas de los dipolos orientados contiguos a  $Q_1$  “neutralizan” de manera parcial  $Q_1$ , para dar una carga efectiva  $Q_{ef} = Q_1 - Q_p$ , donde  $-Q_p$  es la carga en la “superficie” esférica del dieléctrico que rodea la vecindad inmediata de  $Q_1$ . Resulta que la ecuación (13.86) da el resultado correcto para la carga efectiva:  $Q_{ef} = Q_1 - Q_p = Q_1/\epsilon_r$ . (Véase F. W. Sears, *Electricity and Magnetism*, Addison-Wesley, 1951, p. 190.) En puntos no muy cercanos a  $Q_1$ , el campo eléctrico  $E$  debido a  $Q_1$  y las cargas inducidas que la rodean es igual a  $Q_{ef}/4\pi\epsilon_0 r^2$ . Por tanto,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Q_1}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2} \quad (13.88)$$

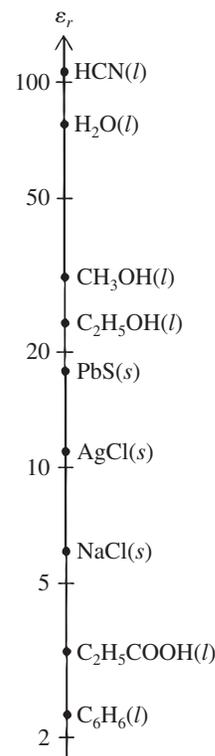
donde la permitividad  $\epsilon$  del medio se define como  $\epsilon \equiv \epsilon_r\epsilon_0$ .

Considere ahora la fuerza sobre  $Q_2$ . Esta fuerza se debe a a) la carga  $Q_1$ , b) la carga inducida  $-Q_p$  alrededor de  $Q_1$  y c) la carga inducida alrededor de  $Q_2$ . La carga inducida alrededor de  $Q_2$  se distribuye esféricamente alrededor de  $Q_2$  y no produce fuerza neta sobre  $Q_2$ . Por tanto, la fuerza  $F$  sobre  $Q_2$  se encuentra a partir del campo (13.88), el cual resulta de las cargas a) y b). Las ecuaciones (13.3) y (13.88) producen

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|Q_1Q_2|}{r^2} \quad (13.89)$$

En un fluido con constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , la fuerza sobre  $Q_2$  se reduce por el factor  $1/\epsilon_r$ , comparada con la fuerza en el vacío.

Como las fuerzas intermoleculares son eléctricas, la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  de un solvente afecta las constantes de equilibrio y las constantes de velocidad de reacción. Recuerde el mayor grado de apareamiento iónico de electrolitos en solventes con valores bajos de  $\epsilon_r$  (sección 10.8).



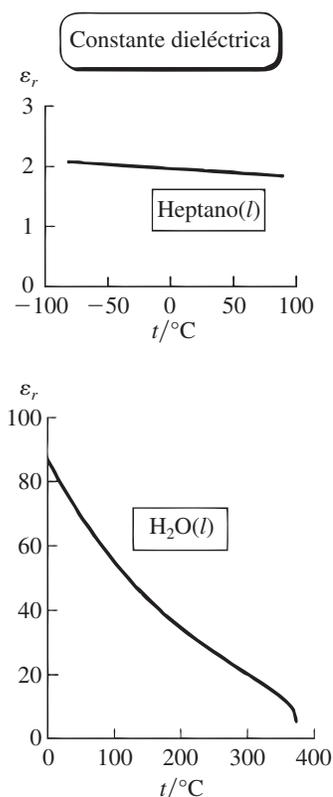
**Figura 13.23**

Constantes dieléctricas para algunos líquidos y sólidos a 25°C y 1 atm. La escala es logarítmica.

## 13.15 BIOELECTROQUÍMICA

Los fluidos tanto en el interior como en los alrededores de las células de organismos vivos contienen cantidades importantes de electrolitos disueltos. La molaridad de electrolito total es por lo común de 0.3 mol/dm<sup>3</sup> en fluidos de mamíferos.

La figura 13.25 muestra un pedazo de tejido animal sujetado en el fondo de una cámara llena con una solución que tiene la misma composición que el fluido extracelular del organismo. Al penetrar la membrana de una celda individual con un micropunte salino se establece la cel-

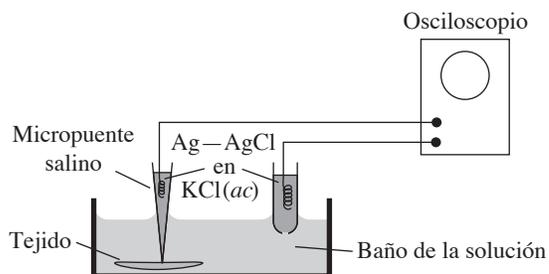


**Figura 13.24**

Constante dieléctrica contra temperatura para heptano líquido a 1 atm y para agua líquida saturada (agua líquida en su propia presión de vapor; sección 8.3). El agua cerca de su punto crítico es un buen solvente para compuestos orgánicos.

**Figura 13.25**

Medición del potencial transmembrana.



da electroquímica (13.79), donde la fase  $\beta$  es el interior de la célula biológica, la membrana es la membrana de la célula y la fase  $\alpha$  es la solución del baño. La diferencia del potencial medida es aquella entre el interior y el exterior de la célula biológica, y es el potencial transmembrana. El potencial de la membrana se exhibe en un osciloscopio. El micropuente salino consiste en vidrio estirado hasta una punta muy fina y lleno con KCl acuoso concentrado.

Las células muestran una diferencia de potencial  $\phi^{\text{int}} - \phi^{\text{ext}}$  de  $-30$  a  $-100$  mV a través de sus membranas, con el interior de la celda a un potencial inferior que el exterior. Son valores típicos  $-90$  mV para células musculares en reposo,  $-70$  mV para células nerviosas en reposo y  $-40$  mV para células del hígado. Como existen diferencias de potencial de interfase en organismos vivos, éstos son sistemas electroquímicos (sección 13.2).

Cuando se propaga un impulso a lo largo de una célula nerviosa o cuando se contrae una célula muscular, cambia el potencial transmembrana  $\phi^{\text{int}} - \phi^{\text{ext}}$ , para volverse momentáneamente positivo. Los impulsos nerviosos se transmiten mediante cambios en los potenciales de membrana de las células nerviosas. La causa de la contracción de los músculos son los cambios en los potenciales de membrana de las células musculares. Nuestra percepción del mundo externo a través de los sentidos de la vista, oído, tacto, etc., nuestros procesos de pensamiento y nuestras contracciones musculares voluntarias e involuntarias están relacionadas de manera íntima con las diferencias de potencial de interfase. Para entender la vida se requiere comprender cómo se mantienen estas diferencias de potencial y cómo cambian.

La existencia de diferencia de potencial transmembrana significa que hay una doble capa eléctrica en la membrana de cada célula. La doble capa equivale aproximadamente a una distribución de dipolos eléctricos en la superficie de la célula. Considere los músculos del corazón. Cuando estos músculos se contraen y relajan, las diferencias de potencial a través de sus membranas celulares cambian de manera continua, y en consecuencia el momento dipolar total del corazón cambia, y así lo hace el campo eléctrico y el potencial eléctrico producido por el corazón. Un electrocardiograma (ECG) mide la diferencia entre potencial eléctrico entre puntos sobre la superficie del cuerpo como función del tiempo. Los cambios en estas diferencias de potencial surgen de los cambios en el momento dipolar del corazón. Un electroencefalograma (EEG) registra las diferencias de potencial variables en el tiempo entre dos puntos sobre el cuero cabelludo y reflejan la actividad eléctrica de las células nerviosas en el cerebro.

En 1943, Goldman empleó un enfoque de no equilibrio y la suposición de una variación lineal de  $\phi$  dentro de la membrana para obtener la siguiente expresión relativa al potencial transmembrana de una celda biológica:

$$\phi^{\text{int}} - \phi^{\text{ext}} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P(\text{K}^+)[\text{K}^+]^{\text{ext}} + P(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]^{\text{ext}} + P(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-]^{\text{int}}}{P(\text{K}^+)[\text{K}^+]^{\text{int}} + P(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]^{\text{int}} + P(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-]^{\text{ext}}} \quad (13.90)$$

donde  $[\text{K}^+]^{\text{ext}}$  y  $[\text{K}^+]^{\text{int}}$  son las concentraciones molares de  $\text{K}^+$  fuera y dentro de la célula y  $P(\text{K}^+)$  es la permeabilidad de la membrana a iones  $\text{K}^+$ .  $P(\text{K}^+)$  se define como  $D(\text{K}^+)/\tau$ , donde  $D(\text{K}^+)$  es el coeficiente de difusión de  $\text{K}^+$  a través de la membrana de espesor  $\tau$ . Los coeficientes de difusión se definen en la sección 15.4. Para la deducción de (13.90), véase Eyring, Henderson y Jost, vol. IXB, cap. 11.

La membrana de una célula nerviosa es permeable a los tres iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . En una célula nerviosa en reposo de un calamar, se encuentra que  $P(\text{K}^+)/P(\text{Cl}^-) \approx 2$  y  $P(\text{K}^+)/P(\text{Na}^+) \approx 25$ . En células nerviosas de calamar, las concentraciones observadas en  $\text{mmol/dm}^3$  resultan  $[\text{K}^+]^{\text{int}} = 410$ ,  $[\text{Na}^+]^{\text{int}} = 49$ ,  $[\text{Cl}^-]^{\text{int}} = 40$ ,  $[\text{K}^+]^{\text{ext}} = 10$ ,  $[\text{Na}^+]^{\text{ext}} = 460$ ,  $[\text{Cl}^-]^{\text{ext}} = 540$ .

Estos tres iones son los principales iones inorgánicos. Dentro de la célula también hay una concentración sustancial de aniones orgánicos (proteínas cargadas, fosfatos orgánicos y aniones de ácidos orgánicos); éstos tienen permeabilidades muy bajas.

Es posible usar la ecuación de Nernst (13.78) con los coeficientes de actividad omitidos para ver cuáles iones están en equilibrio electroquímico a través de la membrana. Las concentraciones anteriores dan los siguientes valores de *equilibrio*  $\Delta\phi$  a 25°C:

$$\Delta\phi_{\text{eq}}(\text{K}^+) = -95 \text{ mV}, \quad \Delta\phi_{\text{eq}}(\text{Na}^+) = +57 \text{ mV}, \quad \Delta\phi_{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = -67 \text{ mV}$$

El potencial transmembrana observado para una célula nerviosa de calamar en reposo es  $-70$  mV a 25°C. En consecuencia,  $\text{Cl}^-$  está en equilibrio electroquímico, pero  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  no lo están.

Para el potencial de membrana de  $-70$  mV, la ecuación (13.78) da las siguientes proporciones de concentración de equilibrio a 25°C:  $c^{\text{ext}}/c^{\text{int}} = 1:15$  para iones  $z = +1$ ;  $c^{\text{ext}}/c^{\text{int}} = 15:1$  para iones  $z = -1$ . Las proporciones de concentración real son 1:41 para  $\text{K}^+$ , 9:1 para  $\text{Na}^+$  y 14:1 para  $\text{Cl}^-$ . En consecuencia,  $\text{Na}^+$  fluye de manera continua y espontánea hacia el interior de la célula y  $\text{K}^+$  fluye de manera espontánea hacia afuera. [Se tiene  $\tilde{\mu}^{\text{ext}}(\text{Na}^+) > \tilde{\mu}^{\text{int}}(\text{Na}^+)$ .] Las concentraciones de estado estable observadas de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se mantienen mediante un proceso de *transporte activo* que utiliza parte de la energía metabólica de la célula para “bombear” de modo continuo  $\text{Na}^+$  fuera de la célula y  $\text{K}^+$  hacia su interior (sección 12.4).

Un impulso nervioso es un breve cambio (1 ms) en el potencial transmembrana. Este cambio viaja a lo largo de la fibra nerviosa de  $10^3$  a  $10^4$  cm/s, según la especie y el tipo de nervio. El cambio en  $\Delta\phi$  se inicia mediante un aumento local en la permeabilidad de la membrana a  $\text{Na}^+$ , cuando  $P(\text{Na}^+)/P(\text{K}^+)$  llegan a alrededor de 20. Con  $P(\text{Na}^+)$  mucho mayor que  $P(\text{K}^+)$  y  $P(\text{Cl}^-)$  en (13.90), el potencial de membrana se mueve hacia el valor de  $\Delta\phi_{\text{eq}}(\text{Na}^+)$  de  $+60$  mV. El valor pico observado de  $\Delta\phi$  es  $+40$  o  $50$  mV durante el paso de un impulso nervioso. Después de alcanzar este pico,  $P(\text{Na}^+)$  disminuye y el potencial regresa a su valor de reposo de  $-70$  mV.

## 13.16 RESUMEN

La diferencia de potencial eléctrico  $\phi_b - \phi_a$  entre dos puntos es el trabajo reversible por carga unitaria para mover una carga de  $a$  a  $b$ .

Un sistema electroquímico es aquel con una diferencia en el potencial eléctrico entre dos o más de sus fases. Tales diferencias de potencial se deben a la transferencia de carga entre fases, a la orientación y polarización de moléculas en la región de interfases, y a una adsorción desigual de iones positivos y negativos en la región de interfase. La diferencia de potencial entre fases es medible sólo en fases con la misma composición química.

Para que haya diferencias de potencial entre fases de un sistema electroquímico es necesario que el potencial electroquímico  $\tilde{\mu}_i$  sustituya al potencial químico  $\mu_i$  en todas las ecuaciones termodinámicas. Se tiene  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ , donde  $z_i F$  es el cambio molar de la especie  $i$  y  $\phi^\alpha$  es el potencial eléctrico de la fase  $\alpha$ . La condición de equilibrio es  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ .

Las fases de una celda galvánica se simbolizan con T-E-I-E'-T', donde I es un conductor iónico (por ejemplo, una solución de electrolito o dos soluciones de electrolito conectadas mediante un fuerte salino), E y E' son los electrodos, y T y T' son las terminales, las cuales están compuestas del mismo metal. La diferencia de potencial entre T y T' es la suma de las diferencias de potencial entre las fases adyacentes de la celda. La fem  $\mathcal{E}$  de una celda galvánica se define como  $\mathcal{E} \equiv \phi_D - \phi_I$ , donde  $\phi_D$  y  $\phi_I$  son los potenciales eléctricos en circuito abierto de las terminales a la derecha y a la izquierda de diagrama de celda. La fem de una celda galvánica reversible está dada por la ecuación de Nernst (13.43). Si la celda contiene una unión líquida, el potencial de la unión líquida  $\mathcal{E}_J$  se agrega al lado derecho de la ecuación de Nernst. El potencial estándar de celda  $\mathcal{E}^\circ$  satisface  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$ , donde  $\Delta G^\circ$  es para la reacción química de celda y  $n$  es el número de electrones en la reacción electroquímica de la celda.

El potencial de electrodo estándar para una reacción media de electrodo se define como el potencial estándar  $\mathcal{E}^\circ$  de una celda con el electrodo de hidrógeno a la izquierda de su diagrama y el electrodo en cuestión a la derecha. El potencial de electrodo estándar del electrodo del hidrógeno es 0. La fem estándar de cualquier celda está dada por  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ$ , donde  $\mathcal{E}_D^\circ$  y  $\mathcal{E}_I^\circ$  son los potenciales de electrodo estándar (potenciales de reducción) para las medias celdas derecha e izquierda en el diagrama de celda.

Con las fem de celda y sus derivadas de temperatura se determinan coeficientes de actividad de electrolitos, pH y  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $K^\circ$  de reacciones.

El momento dipolar eléctrico  $\boldsymbol{\mu}$  de una molécula neutra es  $\boldsymbol{\mu} \equiv \sum_i Q_i \mathbf{r}_i$ , donde  $\mathbf{r}_i$  es el vector del origen a la carga  $Q_i$ . Cuando una molécula se pone en un campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , su distribución de carga se

polariza y adquiere un momento dipolar inducido  $\mu_{\text{ind}}$  dado por  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$ , donde  $\alpha$  es la polarizabilidad eléctrica de la molécula.

Cuando se sumergen dos cargas en un fluido no conductor (dieléctrico) que tiene constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , la polarización del fluido reduce la fuerza sobre cada carga por el factor  $1/\epsilon_r$ , en comparación con el caso de que las cargas estén en el vacío. El momento dipolar y la polarizabilidad de la molécula se encuentran a partir de mediciones de la constante eléctrica como función de la temperatura mediante la ecuación de Debye-Langevin.

Algunos tipos importantes de cálculos en este capítulo son:

- Cálculo de  $\mathcal{E}^\circ$  de una reacción de celda con  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$ .
- Cálculo de  $\mathcal{E}^\circ$  a partir de una tabla de potenciales de electrodo estándar con  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_R^\circ$ .
- Cálculo de la fem  $\mathcal{E}$  de una celda galvánica reversible con la ecuación de Nernst  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - (RT/nF) \ln Q$ , donde  $Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i}$ . El producto de actividad de electrolito que ocurre en la ecuación de Nernst se evalúa con la ecuación (13.46).
- Cálculo de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  de una reacción de celda a partir de datos de  $\mathcal{E}^\circ$  contra  $T$ .
- Cálculo de constantes de equilibrio a partir de datos de  $\mathcal{E}^\circ$  con  $\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ$  y  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ .
- Cálculos de coeficiente de actividad de electrolito a partir de datos de fem de celda mediante la ecuación de Nernst.
- Cálculo de  $\mu$  y  $\alpha$  a partir de datos de  $\epsilon_r$  contra  $T$  con la ecuación de Debye-Langevin.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

*Kirkwood y Oppenheim*, cap. 13; *Guggenheim*, cap. 8; *Denbigh*, secciones 4.14, 4.15 y 10.15; *McGlashan*, cap. 19; *Bockris y Reddy*, caps. 7 y 8; *Ives y Janz*; *Bates*; *Robinson y Stokes*, cap. 8.

Potenciales de electrodo estándar: S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1 (1989).

Constantes dieléctricas: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 6, pp. 449-908.

Polarizabilidades: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. I, pt. 3, pp. 509-512.

## PROBLEMAS

### Sección 13.1

**13.1** ¿Cuál de los siguientes es un vector? *a*) El campo eléctrico. *b*) El potencial eléctrico.

**13.2** ¿Verdadero o falso? *a*) El campo eléctrico debido a una carga positiva se aleja de la carga y el campo eléctrico debido a una carga negativa se dirige hacia la carga. *b*) El potencial eléctrico aumenta al acercarse a una carga positiva. *c*) El potencial eléctrico en un punto medio entre un protón y un electrón es cero.

**13.3** Calcule la fuerza que ejerce el núcleo de He sobre un electrón a 1.0 Å de distancia.

**13.4** Calcule la magnitud del campo eléctrico de un protón a una distancia de *a*) 2.0 Å y de *b*) 4.0 Å.

**13.5** Calcule la diferencia del potencial eléctrico entre dos puntos que están a una distancia de 4.0 y 2.0 Å de un protón.

### Sección 13.2

**13.6** ¿Verdadero o falso? *a*) La constante de Faraday es igual a la carga por mol de electrones. *b*) En este capítulo,  $e$  representa la carga de un electrón.

**13.7** Calcule la carga en *a*) 3.00 mol de iones  $\text{Hg}_2^{2+}$  y *b*) 0.600 moles de electrones.

### Sección 13.3

**13.8** ¿Verdadero o falso? En un sistema electroquímico,  $(\partial G^\alpha / \partial n_i^\alpha)_{T,P,n_{j \neq i}^\alpha} = \tilde{\mu}_i^\alpha$ .

**13.9** Los cálculos teóricos indican que, para Li y Rb en contacto a 25°C, la diferencia de potencial es  $\phi(\text{Li}) - \phi(\text{Rb}) \approx 0.1$  V. Estime

la diferencia en potencial químico entre los electrones en el Li y los electrones en el Rb.

### Sección 13.4

**13.10** ¿Verdadero o falso? *a*) La fem de la celda de Daniell es igual a la diferencia de potencial en circuito abierto entre el pedazo de cobre que se sumerge en la solución de  $\text{CuSO}_4$  y el Zn que se sumerge en la solución de  $\text{ZnSO}_4$ . *b*) La fem de una celda galvánica es la diferencia de potencial en circuito abierto entre dos fases cuyas composiciones químicas difieren de manera insignificante entre sí. *c*) En la reacción química espontánea de una celda galvánica, los electrones fluyen del cátodo al ánodo.

**13.11** Para cierta celda de Daniell en circuito abierto con el diagrama (13.26), suponga que lo siguiente es cierto: Para el electrodo de Cu,  $\phi$  es 0.3 V mayor que  $\phi$  para la solución de  $\text{CuSO}_4(ac)$ ; para la solución de  $\text{ZnSO}_4(ac)$ ,  $\phi$  es 0.1 V superior que  $\phi$  para la solución de  $\text{CuSO}_4(ac)$ ; el electrodo de Zn y la solución de  $\text{ZnSO}_4(ac)$  están al mismo potencial eléctrico; para la terminal de Cu',  $\phi$  es 0.2 V inferior que  $\phi$  para el electrodo de Zn. Encuentre la fem de esta celda.

### Sección 13.6

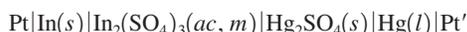
**13.12** ¿Verdadero o falso? *a*) El incremento de la actividad de un producto en la versión química de la celda debe disminuir la fem de la celda. *b*) El número de carga  $n$  de la reacción de la celda es un número positivo sin unidades. *c*) Si se duplican todos los coeficientes en una reacción de celda, el número de carga  $n$  se duplica y la fem permanece invariable. *d*) La fem estándar  $\mathcal{E}^\circ$  de una celda galvánica es el valor límite de  $\mathcal{E}$  tomada como si todas las molalidades tendiesen a cero.

**13.13** Proporcione el número de carga  $n$  para cada una de estas reacciones: a)  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ ; b)  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$ ; c)  $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ ; d)  $3\text{Zn} + 2\text{Al}^{3+} \rightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Al}$ ; e)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ .

**13.14** Con los datos del apéndice determine  $\mathcal{E}_{298}^\circ$  relativa a  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Cu} + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{NO}_3^-(\text{ac})$ .

**13.15** Suponga que se agrega una pizca de sal ( $\text{NaCl}$ ) a la solución de  $\text{CuSO}_4$  de la celda (13.52) con temperatura controlada a  $25^\circ\text{C}$ . a) ¿Cambia  $\mathcal{E}$ ? Explique. b) ¿Cambia  $\mathcal{E}^\circ$ ? Explique.

**13.16** Expresé la fem de la celda



en términos de  $\mathcal{E}^\circ$ ,  $T$  y  $\gamma$  y  $m$  de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac})$ .

**13.17** Para la celda (13.32), las fem a  $60^\circ\text{C}$  y 1 bar de presión de  $\text{H}_2$  como función de la molalidad  $m$  de  $\text{HCl}$  son:

$m/(\text{mol kg}^{-1})$	0.001	0.002	0.005	0.1
$\mathcal{E}/\text{V}$	0.5951	0.5561	0.5050	0.3426

a) Determine, con un método gráfico,  $\mathcal{E}^\circ$  a  $60^\circ\text{C}$ . b) Calcule los coeficientes de actividad iónica medios de  $\text{HCl}(\text{ac})$  a  $60^\circ\text{C}$  y  $m = 0.005$  mol/kg y 0.1 mol/kg.

**13.18** El segundo coeficiente virial de  $\text{H}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  es  $B = 14.0$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ . a) Con la expresión  $\ln \phi$  (10.105) calcule la fugacidad de  $\text{H}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar; ignore los términos después de  $B^*P$ . b) Calcule el error en  $\mathcal{E}_{298}$  de una celda que usa el electrodo de hidrógeno a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar si  $f_{\text{H}_2}$  se sustituye por  $P_{\text{H}_2}$  en la ecuación de Nernst.

**13.19** Se especificó en la sección 13.4 que las terminales de una celda galvánica deben hacerse del mismo metal. Cabe preguntarse si la fem de la celda depende de la identidad de este metal. Explique cómo la ecuación (13.39) muestra que la fem de una celda es independiente del tipo de metal que se use para las terminales.

**13.20** Suponga que la reacción electroquímica de una celda se multiplica por 2. ¿Qué efecto tiene lo anterior en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst: a)  $n$ , b)  $Q$ , c)  $\ln Q$  y d)  $\mathcal{E}$ ?

**13.21** Considere la celda de Daniell (13.26). a) Aplique la ecuación (13.21) al equilibrio electroquímico  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-(\text{Cu})$  en la interfase  $\text{Cu}-\text{CuSO}_4(\text{ac})$  para mostrar que

$$\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{CuSO}_4 \text{ ac}) = [\mu^{\text{ac}}(\text{Cu}^{2+}) - \mu(\text{Cu}) + 2\mu^{\text{Cu}}(\text{e}^-)]/2F$$

b) Encuentre una ecuación similar para  $\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{ZnSO}_4 \text{ ac})$ . c) Encuentre una ecuación similar para  $\phi(\text{Cu}') - \phi(\text{Zn})$ . d) Sustituya el resultado de a), b) y c) en la ecuación (13.25) y demuestre con la ecuación (11.2) que el resultado para la fem de la celda es la ecuación (13.51).

**13.22** Para el electrolito  $\text{M}_{\nu_+}$ ,  $\text{X}_{\nu_-}$ , use las ecuaciones (10.4), (10.38) y (10.44) para mostrar que  $a_i = (a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$ . Al combinar esta ecuación con la ecuación  $a_i = (\nu_{\pm}\gamma_{\pm}m_i/m^\circ)^{\nu}$  [ecuación (10.52)] se obtiene la ecuación (13.46).

### Sección 13.7

**13.23** ¿Verdadero o falso? a) Cuando una reacción media se multiplica por 2, su potencial de reducción estándar  $\mathcal{E}^\circ$  se multiplica por 2. b) En la ecuación  $\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_D^\circ - \mathcal{E}_I^\circ$ , tanto  $\mathcal{E}_D^\circ$  como  $\mathcal{E}_I^\circ$  son potenciales de reducción.

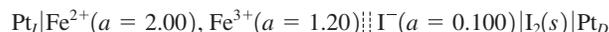
**13.24** a) Con los datos del apéndice encuentre  $\mathcal{E}_{298}^\circ$  para la reacción  $3\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{Cu}(\text{s})$ . b) Consulte los datos de la tabla 13.1 para responder la pregunta en a).

**13.25** a)  $\mathcal{E}^\circ$  de la celda calomel pseudoelectrodo compuesta de un electrodo de calomel y un pseudoelectrodo es  $-1.978$  mV a  $25^\circ\text{C}$ . Determine el potencial de electrodo estándar del pseudoelectrodo a  $25^\circ\text{C}$ . b) A  $43^\circ\text{C}$ , la celda calomelcelda nonpareil tiene  $\mathcal{E}^\circ = -0.80$  V y la celda pseudoelectrodo/calomel tiene  $\mathcal{E}^\circ = 1.70$  V. Determine  $\mathcal{E}^\circ$  para la celda nonpareill pseudoelectrodo a  $43^\circ\text{C}$ .

**13.26** ¿Qué valores del cociente de actividad  $Q$  se requieren para que la celda (13.32) tenga la siguiente fem a  $25^\circ\text{C}$ : a)  $-1.00$  V y b)  $1.00$  V?

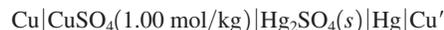
**13.27** Si la celda (13.32) tiene  $a(\text{HCl}) = 1.00$ , ¿qué valor de  $P(\text{H}_2)$  es necesario para que la fem de la celda a  $25^\circ\text{C}$  sea igual a a)  $-0.300$  V y b)  $0.300$  V?

**13.28** Para la celda



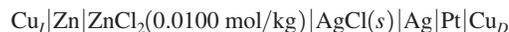
a) escriba la reacción de la celda y b) calcule  $\mathcal{E}_{298}$  suponiendo que el potencial de unión líquida neto es insignificante. c) ¿Cuál terminal está a mayor potencial? d) Cuando la celda se conecta a una carga, ¿hacia cuál terminal fluyen los electrones desde la carga?

**13.29** Para la celda



a) escriba la reacción de la celda; b) calcule  $\mathcal{E}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar dado que  $\gamma_{\pm}$  de  $\text{CuSO}_4$  es 0.043 para estas condiciones, y c) calcule el valor erróneo de  $\mathcal{E}$  que se obtendría si se tomara igual a 1 el coeficiente de actividad de  $\text{CuSO}_4$ .

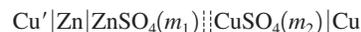
**13.30** Calcule  $\mathcal{E}_{298}$  para la celda



dado que  $\gamma_{\pm}$  del  $\text{ZnCl}_2$  es 0.708 a esta molalidad y temperatura.

**13.31** El cálculo de  $\mathcal{E}^\circ$  de una reacción media a partir de valores de  $\mathcal{E}^\circ$  de dos reacciones medias relacionadas es un poco difícil. Dado que, a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\mathcal{E}^\circ = -0.424$  V para  $\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{ac})$  y  $\mathcal{E}^\circ = -0.90$  V para  $\text{Cr}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ , encuentre  $\mathcal{E}^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ . (Sugerencia: Combine las dos reacciones medias para obtener la tercera, y combine los valores de  $\Delta G^\circ$ ; después encuentre  $\mathcal{E}^\circ$ .)

**13.32** Considere la celda de Daniell



con  $m_1 = 0.00200$  mol/kg y  $m_2 = 0.00100$  mol/kg. La reacción química de la celda es  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}$ . Estime  $\mathcal{E}$  a  $25^\circ\text{C}$  de esta celda con la ecuación de Davies para estimar los coeficientes de actividad y suponiendo que el puente salino hace que  $\mathcal{E}_j$  sea insignificante; ignore el apareamiento iónico.

**13.33** Con las medias celdas listadas en la tabla 13.1, escriba el diagrama de una celda química sin una unión líquida cuyo electrolito es a)  $\text{KCl}(\text{ac})$  y b)  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ .

**13.34** Con las medias celdas listadas en la tabla 13.1, escriba los diagramas de tres celdas químicas diferentes sin uniones líquidas que tengan  $\text{HCl}(\text{ac})$  como electrolito.

**13.35** Para la celda



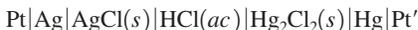
a) encuentre, con la ecuación de Davies,  $\mathcal{E}_{298}$ ; ignore el apareamiento iónico y suponga que el puente salino hace que el potencial de la unión líquida neto sea insignificante. b) ¿Cuál terminal está al potencial más alto? c) Cuando la celda se conecta a una carga, ¿hacia cuál terminal fluyen los electrones desde la carga?

**13.36** Calcule la fem de la celda (13.59) a 85°C si  $P_I = 2\,521$  torr,  $P_D = 666$  torr y  $m(\text{HCl}) = 0.200$  mol/kg.

### Sección 13.9

**13.37** ¿Verdadero o falso? a) Al duplicar los coeficientes en una reacción química se eleva al cuadrado el valor de la constante de equilibrio, se duplica  $\Delta G^\circ$  y no cambia  $\mathcal{E}^\circ$ . b) La reacción química de una celda galvánica debe ser una reacción de oxidación-reducción.

**13.38** Para la celda a 25°C y 1 bar



a) escriba la reacción de celda; b) con la tabla 13.1 encuentre la fem si la molalidad de HCl es 0.100 mol/kg; c) determine la fem si la molalidad de HCl es 1.00 mol/kg. d) Para esta celda,  $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_P = 0.338$  mV/K a 25°C y 1 bar. Determine  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la reacción de celda a 25°C.

**13.39** Determine  $K^\circ$  a 25°C para  $2\text{H}^+(ac) + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{D}^+(ac)$  con los datos de la tabla 13.1.

**13.40** Con los datos en la tabla 13.1 y la convención (10.85) determine  $\Delta_f G_{298}^\circ$  para a)  $\text{Na}^+(ac)$ , b)  $\text{Cl}^-(ac)$  y c)  $\text{Cu}^{2+}(ac)$ .

**13.41** Con los datos en la tabla 13.1 calcule  $K_{ps}^\circ$  de  $\text{PbI}_2$  en agua a 25°C.

**13.42** Con la tabla 13.1 calcule  $\Delta G^\circ$  y  $K^\circ$  a 298 K para a)  $\text{Cl}_2(g) + 2\text{Br}^-(ac) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(ac) + \text{Br}_2(l)$ ; b)  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + \text{Br}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(ac) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(l)$ ; c)  $2\text{Ag} + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(s)$ ; d)  $2\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cl}_2(g)$ ; e)  $3\text{Fe}^{2+}(ac) \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+}(ac)$ .

**13.43** Los valores medidos de  $\mathcal{E}^\circ/V$  para la celda (13.32) de  $\text{Ag}-\text{AgCl}$  e hidrógeno a 0°C, 10°C, 20°C, . . . , 70°C son 0.23638, 0.23126, 0.22540, 0.21887, 0.21190, 0.20431, 0.19630, 0.18762. Con una hoja de cálculo haga un ajuste de mínimos cuadrados de estos datos para la ecuación (13.67). Los valores de los coeficientes que encontrará diferirán de los de (13.68) porque el ajuste (13.68) usa datos adicionales.

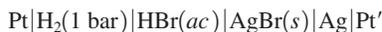
**13.44** Sólo con los electrodos listados en la tabla 13.1 diseñe tres celdas que tengan cada una la reacción de celda  $3\text{Fe}^{2+}(ac) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(ac) + \text{Fe}(s)$ . Calcule  $\mathcal{E}^\circ$ ,  $n\mathcal{E}^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para cada una de estas celdas a 25°C y 1 bar.

**13.45** Para la celda  $\text{Pt}|\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}'$  se encuentra que  $(\partial\mathcal{E}^\circ/\partial T)_P = 1.14$  mV/K a 25°C. a) Escriba la reacción de celda con los números enteros más pequeños posibles como coeficientes estequiométricos. b) Con ayuda de los datos de la tabla 13.1, calcule  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  para la reacción de celda a 25°C.

**13.46** Con los datos de la ecuación (13.68) determine  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta C_p^\circ$  a 10°C para la reacción  $\text{H}_2(g) + 2\text{AgCl}(s) \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{HCl}(ac)$ .

**13.47** El producto de solubilidad para  $\text{AgI}$  en agua a 25°C es  $8.2 \times 10^{-17}$ . Con los datos de la tabla 13.1 determine  $\mathcal{E}^\circ$  para el electrodo  $\text{Ag}-\text{AgI}$  a 25°C.

**13.48** La celda



a 25°C con molalidad 0.100 mol/kg de  $\text{HBr}$  tiene  $\mathcal{E} = 0.200$  V. Encuentre el coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}$  de  $\text{HBr}(ac)$  a esta molalidad.

**13.49** Con los datos de la tabla 13.1 calcule  $\Delta_f G_{298}^\circ$  de  $\text{HCl}(ac)$  y de  $\text{Cl}^-(ac)$ .

**13.50** Considere la celda a una presión de 1 bar de  $\text{H}_2$



a) Demuestre que  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - RTF^{-1} \ln a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)$  y que

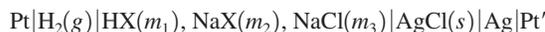
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a^\circ a(\text{H}_2\text{O})\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{OH}^-)m(\text{OH}^-)}$$

donde  $K_a^\circ$  es la constante de ionización del agua. b) Para esta celda a 25°C se encuentra que

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}^\circ + RTF^{-1} \ln [m(\text{Cl}^-)/m(\text{OH}^-)]$$

se acerca al límite de 0.8279 V cuando la intensidad iónica tiende a cero. Calcule  $K_a^\circ$  a 25°C.

**13.51** Considere la celda a una presión de 1 bar de  $\text{H}_2$



donde el anión  $\text{X}^-$  es acetato,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . a) Demuestre que

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)\gamma(\text{HX})m(\text{HX})K_a^\circ}{\gamma(\text{X}^-)m(\text{X}^-)m^\circ}$$

donde  $K_a^\circ$  es la constante de ionización del ácido débil  $\text{HX}$  y  $m^\circ \equiv 1$  mol/kg. b) El límite de intensidad iónica cero es

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}^\circ + RTF^{-1} \ln [m(\text{HX})m(\text{Cl}^-)/m(\text{X}^-)m^\circ]$$

a 25°C es 0.2814 V. Calcule  $K_a^\circ$  para el ácido acético a 25°C.

**13.52** Se agrega un exceso de polvo de  $\text{Sn}$  a una solución acuosa de 0.100 mol/kg de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a 25°C. Ignore el apareamiento iónico y omita los coeficientes de actividad, y estime las molalidades de equilibrio de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ . Explique por qué en este caso la omisión de los coeficientes de actividad es una aproximación razonablemente buena.

**13.53** Para la celda (13.71), la fem observada a 25°C fue 612 mV. Cuando la solución X se sustituye por una solución amortiguadora de fosfato estándar cuyo pH asignado es 6.86, la fem fue de 741 mV. Encuentre el pH de la solución X.

### Sección 13.12

**13.54** Una solución que contiene 0.100 mol/kg de  $\text{NaCl}$  y 0.200 mol/kg de  $\text{KBr}$  se separa por medio de una membrana permeable sólo a  $\text{Na}^+$  de una solución que es de 0.150 mol/kg en  $\text{NaNO}_3$  y 0.150 mol/kg en  $\text{KNO}_3$ . Calcule el potencial transmembrana a 25°C. Indique y justifique cualquier aproximación que realice.

### Sección 13.14

**13.55** El momento dipolar eléctrico de  $\text{HCl}$  es  $3.57 \times 10^{-30}$  C m, y su longitud de enlace es 1.30 Å. Si se considera que la molécula consiste en las cargas  $+\delta$  y  $-\delta$ , y están separadas por 1.30 Å, encuentre  $\delta$ . Además, calcule  $\delta/e$ , donde  $e$  es la carga de protón.

**13.56** Calcule la magnitud y la dirección del momento dipolar de cada uno de los siguientes sistemas: a) una carga  $2e$  en el origen, una carga  $-0.5e$  en  $(-1.5 \text{ \AA}, 0, 0)$  y una carga  $-1.5e$  en  $(1.0 \text{ \AA}, 0, 0)$ ; b) una carga  $2e$  en el origen, una carga  $-e$  en  $(1.0 \text{ \AA}, 0, 0)$  y una carga  $-e$  en  $(0, 1.0 \text{ \AA}, 0)$ . c) Repita el cálculo del sistema a) pero ponga el origen en la carga de  $-1.5e$  y verifique que el resultado no cambia.

**13.57** Compruebe que, para un sistema neutro, el momento dipolar no cambia por la variación en el origen.

**13.58** Deduzca la ecuación (13.81) para el potencial eléctrico de un dipolo de la manera siguiente. a) Demuestre que

$$1/r_2 - 1/r_1 = (r_1^2 - r_2^2)/r_1 r_2 (r_1 + r_2)$$

b) Es claro que, para  $r \gg d$  en la figura 13.20b), por lo que el denominador en a) es aproximadamente  $2r^3$ . También los ángulos PAD, PBD y PCD son aproximadamente iguales. Con la ley de los cosenos (consulte cualquier texto de trigonometría) demuestre que

$r_1^2 - r_2^2 \approx 2rd \cos \theta$ . c) Con los resultados de a) y b) verifique (13.81).

**13.59** Calcule el trabajo necesario para incrementar la distancia entre un ion  $K^+$  y un ion  $Cl^-$  de 10 a 100 Å en a) vacío y b) agua a 25°C (consulte los datos en la sección 10.7).

**13.60** Para  $CCl_4(l)$  a 20°C y 1 atm,  $\epsilon_r = 2.24$  y  $\rho = 1.59$  g/cm<sup>3</sup>. Calcule  $\alpha$  y  $\alpha/4\pi\epsilon_0$  para  $CCl_4$ .

**13.61** a) Para  $CH_4(g)$  a 0°C y 1.000 atm,  $\epsilon_r = 1.00094$ . Calcule  $\alpha$  y  $\alpha/4\pi\epsilon_0$  para  $CH_4$ . b) Calcule  $\epsilon_r$  para  $CH_4$  a 100°C y 10.0 atm.

**13.62** Los valores de  $10^5(\epsilon_r - 1)$  para  $H_2O(g)$  a 1.000 atm como función de  $T$  son:

$T/K$	384.3	420.1	444.7	484.1	522.0
$10^5(\epsilon_r - 1)$	546	466	412	353	302

Con un método gráfico encuentre el momento dipolar y la polarizabilidad de  $H_2O$ .

**13.63** Indique si cada una de las siguientes es una propiedad molecular o una propiedad macroscópica: a)  $\mu$ , b)  $\alpha$  y c)  $\epsilon_r$ . Proporcione las unidades del SI de cada una de estas propiedades.

**13.64** Para cada uno de los siguientes pares de líquidos, indique cuál tiene la mayor constante dieléctrica a una temperatura dada: a)  $CS_2$  o  $CSe_2$ , b)  $n-C_6H_{14}$  o  $n-C_{10}H_{22}$  y c) *o*-diclorobenceno o *t*-diclorobenceno.

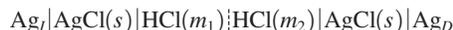
**13.65** a) Recorra al cálculo para demostrar que  $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$  aumenta cuando  $\epsilon_r$  crece. b) ¿Cuáles son los valores mínimo y máximo posibles de  $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$ ?

### Sección 13.15

**13.66** Con la ecuación (13.90) y los datos que siguen a esta ecuación calcule el potencial de membrana de una célula nerviosa de calamar en reposo a 25°C. Compare con el valor experimental de  $-70$  V.

### General

**13.67** Considere la celda



con  $m_1 = 0.0100$  mol/kg y  $m_2 = 0.100$  mol/kg. Una ecuación teórica da la siguiente estimación del potencial de unión líquida:  $\mathcal{E}_j = -38$  mV. Con la forma de ion individual de la ecuación de Davies calcule la fem de esta celda a 25°C.

**13.68** Estime, con la ecuación de Davies,  $-\log_{10} a(H^+)$  en una solución acuosa de 0.100 mol/kg de HCl a 25°C. Compare con el pH asignado de 1.09 para esta solución.

**13.69** En el problema 10.23 se mostró que  $a_{c,i} = 0.997 a_{m,i}$  en agua a 25°C y 1 bar. Con este resultado calcule la diferencia  $\mathcal{E}_m^\circ - \mathcal{E}_c^\circ$  a 25°C para la reacción  $2Ag + Cu^{2+}(ac) \rightarrow 2Ag^+(ac) + Cu$ , donde  $\mathcal{E}_m^\circ$  usa los estados estándar en la escala de molalidades y  $\mathcal{E}_c^\circ$  usa los estados estándar en la escala de concentración molar. (Sugerencia: Emplee  $K^\circ$ .) Como los errores en  $\mathcal{E}^\circ$  son por lo común de un par de minivolts, ¿es significativa la diferencia  $\mathcal{E}_m^\circ - \mathcal{E}_c^\circ$ ?

**13.70** Proporcione las unidades del SI de a) carga, b) longitud, c) campo eléctrico, d) fem, e) diferencia de potencial eléctrico, f) momento dipolar, g) constante dieléctrica y h) potencial electroquímico.

**13.71** La celda de concentración (13.61) tiene los mismos tipos de medias celdas, a saber,  $Cu|CuSO_4(ac)$ , pero tiene una fem distinta de cero debido a diferencias en las molalidades de  $CuSO_4$ . Explique cómo es posible que la celda galvánica  $Cu_I|CuSO_4(ac)|Cu_D$ , la cual contiene sólo una solución de  $CuSO_4$ , tenga una fem distinta de cero.



# Teoría cinética de los gases

Este capítulo deduce propiedades de un gas ideal basadas en un modelo de gas como si consistiera de pequeñas partículas que obedecen la mecánica clásica. Se obtienen propiedades como la ecuación de estado (secciones 14.2 y 14.3), la distribución de velocidades moleculares (sección 14.4), la velocidad molecular promedio (sección 14.5), las velocidades moleculares de colisión y la distancia promedio recorrida entre colisiones (sección 14.7). Estas propiedades son importantes al analizar las velocidades de las reacciones en la fase gaseosa (capítulo 16) y al trabajar con propiedades de transporte (por ejemplo, flujo de calor) en gases (capítulo 15).

## 14.1 TEORÍA CINÉTICA MOLECULAR DE LOS GASES

En los capítulos 1 a 12 se aplicó un enfoque sobre todo macroscópico. El capítulo 13 recurre a los enfoques tanto macroscópico como molecular. Los capítulos restantes ofrecen principalmente un enfoque molecular de la fisicoquímica.

Este capítulo y varias secciones del siguiente tratan sobre la **teoría cinética molecular de los gases** (**teoría cinética**, para abreviar). La teoría cinética de los gases describe un gas como si estuviera compuesto por un número enorme de moléculas de tamaño muy pequeño comparado con la distancia promedio entre ellas. Las moléculas se desplazan con libertad y se mueven con cierta velocidad a través del espacio. Aunque esta imagen parece obvia en la actualidad, fue sólo hasta alrededor de 1850 cuando la teoría cinética empezó a ganar aceptación.

La teoría cinética empezó con la deducción de Daniel Bernoulli en 1738 de la ley de Boyle al aplicar a las moléculas las leyes de movimiento de Newton. El trabajo de Bernoulli permaneció en el olvido durante más de 100 años. En 1845, John James Waterston envió un artículo a la Royal Society de Inglaterra que formulaba de manera correcta muchos conceptos de la teoría cinética. El artículo de Waterston se rechazó como “sin sentido”. Los experimentos de Joule que demostraban que el calor es una forma de transferencia de energía hicieron que parecieran plausibles las ideas de la teoría cinética, y de 1848 a 1898, Joule, Clausius, Maxwell y Boltzmann formularon la teoría cinética de los gases.

De 1870 a 1910 surgió una enconada controversia entre las escuelas de los defensores de la energía y de los atomistas. Estos últimos (encabezados por Boltzmann) sostenían que los átomos y las moléculas eran entidades reales, en tanto que los defensores de la energía (Mach, Ostwald, Duhem) negaban la existencia de átomos y moléculas, y argumentaban que la teoría cinética de los gases era un modelo mecánico que imitaba las propiedades de los gases, pero que no correspondía a la estructura verdadera de la materia. [Lewis Feuer, sociólogo de orientación freudiana, especulaba que la oposición de Mach al atomismo era una expresión inconsciente de la sublevación contra su padre; la forma de los átomos le recordaba inconscientemente a Mach los testículos, y “una realidad desatomizada era una proyección, podríamos inferir, en la cual el propio padre era emasculado”. (L. Feuer, *Einstein and the Generations of Science*, Basic Books, 1974, p. 39.)]

Los ataques a la teoría cinética de los gases llevaron a Boltzmann a escribir en 1898: “Estoy consciente de no ser más que un individuo que lucha débilmente contra la corriente del tiempo. Pero aún queda en mi poder contribuir de manera tal que cuando la teoría de los gases se reviva, no mucho tendrá que redescubrirse.” (*Lectures on Gas Theory*, trad. de S. G. Brush, University of California Press, 1964.) Algunos atribuyen el suicidio de Boltzmann en 1906 a la depresión resultante de los ataques a la teoría cinética.

## SUMARIO

- 14.1 Teoría cinética molecular de los gases
- 14.2 Presión de un gas ideal
- 14.3 Temperatura
- 14.4 Distribución de velocidades moleculares en un gas ideal
- 14.5 Aplicaciones de la distribución de Maxwell
- 14.6 Colisiones contra una pared y efusión
- 14.7 Colisiones moleculares y trayectoria libre media
- 14.8 La fórmula barométrica
- 14.9 La ley de la distribución de Boltzmann
- 14.10 Capacidades caloríficas de gases ideales poliatómicos
- 14.11 Resumen

En 1905, Einstein aplicó la teoría cinética al movimiento browniano de una diminuta partícula suspendida en un fluido (sección 3.7). Las ecuaciones teóricas de Einstein quedaron confirmadas por los experimentos de Perrin en 1908, lo que convenció a los defensores de la escuela de la energía de la realidad de los átomos y moléculas.

La teoría cinética de los gases deduce propiedades macroscópicas de la materia a partir de una imagen molecular, y es por tanto una rama de la mecánica estadística.

Este capítulo considera gases a bajas presiones (gases ideales). En estas condiciones, podemos suponer que las moléculas están muy alejadas, por tanto se ignoran las fuerzas intermoleculares (excepto en el momento de colisión entre dos moléculas; véase la sección 14.7). La teoría cinética de los gases asume que las moléculas obedecen las leyes de movimiento de Newton. En realidad, las moléculas obedecen las leyes de la mecánica cuántica. Aun cuando la mecánica clásica conduce a resultados incorrectos al calcular las capacidades caloríficas de los gases (sección 14.10), es una excelente aproximación cuando se trabaja con propiedades como la presión y la difusión.

## 14.2 PRESIÓN DE UN GAS IDEAL

La presión ejercida por un gas sobre las paredes de su contenedor se debe a la colisión de las moléculas del gas con las paredes. El número de moléculas en un gas es enorme (aproximadamente  $2 \times 10^{19}$  en  $1 \text{ cm}^3$  a  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ\text{C}$ ), y el número de moléculas que golpean la pared de un recipiente en un intervalo pequeño de tiempo es gigantesco [ $3 \times 10^{17}$  impactos con una pared de  $1 \text{ cm}^2$  en un microsegundo para  $\text{O}_2$  a  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ\text{C}$ ; véase la ecuación (14.57)], de modo que los impactos individuales de las moléculas generan una presión aparentemente constante sobre la pared.

Sea el contenedor una caja rectangular con lados de longitud  $l_x$ ,  $l_y$  y  $l_z$ . Sea  $\mathbf{v}$  la *velocidad* [ecuación (2.2)] de una molécula dada. Los componentes de  $\mathbf{v}$  en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  son  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ . Para encontrar estas componentes, se desplaza el vector  $\mathbf{v}$  de manera que su origen coincide con el origen de las coordenadas y se toman las proyecciones de  $\mathbf{v}$  sobre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . La **velocidad**  $v$  de la partícula es la magnitud (longitud) del vector  $\mathbf{v}$ . La aplicación del teorema de Pitágoras dos veces en la figura 14.1 produce  $v^2 = \overline{OC}^2 = \overline{OB}^2 + v_z^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , por lo que

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (14.1)^*$$

La velocidad  $\mathbf{v}$  es un vector. La velocidad  $v$  y las componentes de velocidad  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  son escalares. Una componente de la velocidad como  $v_x$  puede ser positiva, negativa o cero (correspondiente al movimiento en la dirección  $x$  positiva, movimiento en la dirección  $x$  negativa o ningún movimiento en la dirección  $x$ ), pero  $v$  debe ser por definición positiva o cero.

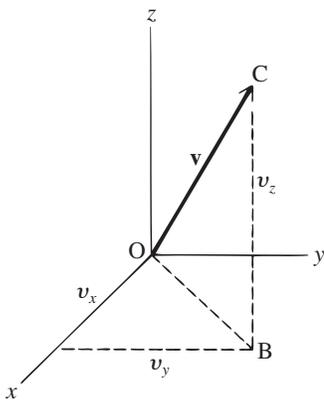
La energía cinética  $\varepsilon_{tr}$  (épsilon<sub>tr</sub>) del movimiento de una molécula de masa  $m$  a través del espacio es

$$\varepsilon_{tr} \equiv \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (14.2)^*$$

$\varepsilon_{tr}$  es la **energía traslacional** de la molécula (figura 2.14).

Considere que el gas está en equilibrio termodinámico. Debido a que el gas y sus alrededores están en equilibrio térmico, no hay transferencia neta de energía entre ellos. Por tanto se puede suponer que, en una colisión con la pared, una molécula de gas no cambia su energía traslacional.

En realidad, una molécula que colisione con la pared quizás experimente un cambio en  $\varepsilon_{tr}$ . Sin embargo, por cada molécula de gas que pierde energía traslacional con las moléculas de la pared en una colisión con esta última, otra molécula de gas ganará energía traslacional en una colisión contra la pared. Además de la energía traslacional, las moléculas del gas también tienen energía rotacional y vibracional (sección 2.11). En una colisión contra la pared, parte de la energía traslacional de la molécula puede transformarse en energía rotacional y vibracional, o viceversa. En promedio, tales transformaciones se equilibran, y las colisiones contra la pared no causan transferencia neta de energía entre la traslación y la vibración-rotación en un gas en equilibrio. Como la presión es una propiedad promediada sobre muchas colisiones contra la pared, se supone que, en cualquier colisión contra la pared, no cambia la energía cinética traslacional de la molécula. Aunque esta suposición



**Figura 14.1**

Componentes de velocidad de una molécula.

es falsa, es “válido” promediar sobre todas las moléculas, y en consecuencia se obtiene el resultado correcto para la presión.

Considere que  $\langle F \rangle$  denota el valor promedio de alguna propiedad dependiente del tiempo  $F(t)$ . Como ayuda para encontrar la expresión relativa a la presión del gas, se encontrará una ecuación para el valor promedio de  $F(t)$  sobre el intervalo  $t_1$  a  $t_2$ . El valor promedio de una cantidad es la suma de sus valores observados dividida entre el número de observaciones:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i \quad (14.3)$$

donde las  $F_i$  son los valores observados. Para la función  $F(t)$ , hay un número infinito de valores, pues hay un número infinito de tiempos en el intervalo de  $t_1$  a  $t_2$ . Por tanto, se divide este intervalo en un gran número  $n$  de subintervalos, cada uno de duración  $\Delta t$ , y se toma el límite cuando  $n \rightarrow \infty$  y  $\Delta t \rightarrow 0$ . Se multiplica y divide cada término en (14.3) entre  $\Delta t$  y se obtiene

$$\langle F \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n \Delta t} [F(t_1) \Delta t + F(t_1 + \Delta t) \Delta t + F(t_1 + 2 \Delta t) \Delta t + \cdots + F(t_2) \Delta t]$$

El límite de la cantidad entre corchetes es, por la ecuación (1.59), la integral definida de  $F$  de  $t_1$  a  $t_2$ . Asimismo,  $n \Delta t = t_2 - t_1$ . Por tanto, el promedio en el tiempo de  $F(t)$  es

$$\langle F \rangle = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} F(t) dt \quad (14.4)$$

A lo largo de este capítulo, los corchetes en ángulo denotarán un promedio, ya sea un promedio en el tiempo, como en (14.4), o un promedio sobre las moléculas, como en (14.8) y (14.10).

La figura 14.2 muestra una molécula  $i$  que choca contra la pared W, donde W es paralela al plano  $xz$ . Considere que  $i$  tiene las componentes de velocidad  $v_{x,i}$ ,  $v_{y,i}$ ,  $v_{z,i}$  antes de la colisión. Por simplicidad, se supone que la molécula rebota de la pared con el mismo ángulo con el que la golpea. (Como las paredes no son en realidad uniformes, sino que constan de moléculas, esta suposición no refleja la realidad.) La colisión cambia entonces  $v_{y,i}$  a  $-v_{y,i}$  y  $v_{x,i}$  y  $v_{z,i}$  permanecen iguales. Esto deja invariable a la velocidad de la molécula  $v_i^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2$ , así como a su energía de traslación  $\frac{1}{2}mv_i^2$ .

Para obtener la presión sobre la pared W, se necesita la fuerza perpendicular promedio ejercida por las moléculas sobre esta pared. Considere el movimiento de la molécula  $i$ . Ésta choca contra W y después se mueve hacia la derecha para chocar posteriormente con la pared  $W'$ , y se desplaza después a la izquierda para chocar de nuevo contra W, etc. Es posible que ocurran colisiones con las paredes superior, inferior y laterales entre las colisiones contra W y  $W'$ , pero estas colisiones no cambian  $v_{y,i}$ . Para el fin que se persigue, un “ciclo” de movimiento de la molécula  $i$  se extenderá desde un tiempo  $t_1$  que apenas precede una colisión contra W hasta el tiempo  $t_2$  que apenas precede la siguiente colisión contra W. Durante el muy corto tiempo en el que  $i$  choca contra W, la segunda ley de Newton  $F_y = ma_y$  da la componente  $y$  de la fuerza sobre  $i$  como

$$F_{y,i} = ma_{y,i} = m \frac{dv_{y,i}}{dt} = \frac{d}{dt} mv_{y,i} = \frac{dp_{y,i}}{dt} \quad (14.5)$$

donde la componente  $y$  del momento (lineal) se define mediante  $p_y \equiv mv_y$ . [El **momento p (lineal)** es un vector definido por  $\mathbf{p} \equiv m\mathbf{v}$ .] Sea la colisión de  $i$  con W extendida del tiempo  $t'$  al  $t''$ . La ecuación (14.5) da  $dp_{y,i} = F_{y,i} dt$ . Al integrar de  $t'$  a  $t''$ , se obtiene  $p_{y,i}(t'') - p_{y,i}(t') = \int_{t'}^{t''} F_{y,i} dt$ . El momento  $y$  de  $i$  antes de la colisión contra la pared es  $p_{y,i}(t') = mv_{y,i}$ , y el momento  $y$  después de la colisión es  $p_{y,i}(t'') = -mv_{y,i}$ . En consecuencia,  $-2mv_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{y,i} dt$ .

Sea  $F_{W,i}$  la fuerza perpendicular sobre la pared W debida a la colisión con la molécula  $i$ . La tercera ley de Newton (acción = reacción) da  $F_{W,i} = -F_{y,i}$ , así  $2mv_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{W,i} dt$ . Para tiempos entre  $t_1$  y  $t_2$  pero fuera del intervalo de colisión de  $t'$  a  $t''$ , la fuerza  $F_{W,i}$  es 0, pues la molécula  $i$

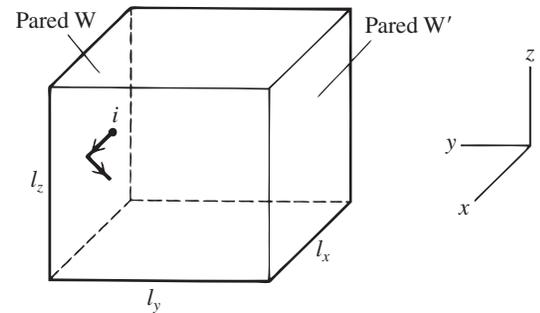


Figura 14.2

Molécula  $i$  que choca con la pared W del recipiente.

no choca con W durante tales tiempos. Por tanto, la integración se extiende sobre el intervalo completo  $t_1$  a  $t_2$  para obtener  $2mv_{y,i} = \int_{t_1}^{t_2} F_{W,i} dt$ . El uso de (14.4) produce

$$2mv_{y,i} = \langle F_{W,i} \rangle (t_2 - t_1) \quad (14.6)$$

donde  $\langle F_{W,i} \rangle$  es la fuerza perpendicular promedio que la molécula  $i$  ejerce sobre la pared W.

El tiempo  $t_2 - t_1$  es el necesario para que  $i$  recorra una distancia  $2l_y$  en la dirección  $y$ , así como para regresar a W. Como  $\Delta y = v_y \Delta t$ , se tiene  $t_2 - t_1 = 2l_y/v_{y,i}$  y (14.6) se vuelve

$$\langle F_{W,i} \rangle = mv_{y,i}^2/l_y$$

El tiempo promedio de la fuerza total sobre la pared W se encuentra sumando las fuerzas promedio de las moléculas individuales. Si el número de moléculas de gas presente es  $N$ , entonces

$$\langle F_W \rangle = \sum_{i=1}^N \langle F_{W,i} \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{y,i}^2}{l_y} = \frac{m}{l_y} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2$$

Se verá en la sección 14.4 que no todas las moléculas se mueven con la misma velocidad. El valor promedio de  $v_y^2$  de todas las moléculas es por definición [ecuación (14.3)] dado por  $\langle v_y^2 \rangle = N^{-1} \sum_i v_{y,i}^2$ . Por tanto,  $\langle F_W \rangle = mN\langle v_y^2 \rangle/l_y$ .

La presión  $P$  sobre W es igual a la fuerza perpendicular promedio  $\langle F_W \rangle$  dividida entre el área  $l_x l_z$  de W. Se tiene  $P = \langle F_W \rangle/l_x l_z$  y

$$P = mN\langle v_y^2 \rangle/V \quad \text{gas ideal} \quad (14.7)$$

donde  $V = l_x l_y l_z$  es el volumen del recipiente.

No hay nada especial acerca de la dirección  $y$ , por lo que las propiedades del gas deben ser las mismas en cualquier dirección. Por tanto,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (14.8)$$

Además,  $\langle v^2 \rangle$ , el promedio del cuadrado de la velocidad molecular, es [véanse las ecuaciones (14.1) y (14.3)]

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{z,i}^2 \end{aligned} \quad (14.9)$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle \quad (14.10)$$

donde se usó (14.8). Por tanto, (14.7) se vuelve

$$P = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V} \quad \text{gas ideal} \quad (14.11)$$

La ecuación 14.11 expresa la propiedad macroscópica de presión en términos de las propiedades moleculares  $m$ ,  $N$  (el número de moléculas de gas) y  $\langle v^2 \rangle$ .

La energía cinética traslacional  $\epsilon_{tr}$  de la molécula  $i$  es  $\frac{1}{2}mv_i^2$ . La energía traslacional promedio por molécula es

$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle \quad (14.12)$$

Esta ecuación da  $\langle v^2 \rangle = 2\langle \epsilon_{tr} \rangle/m$ , por lo que la ecuación (14.11) puede escribirse como  $PV = \frac{2}{3}N\langle \epsilon_{tr} \rangle$ . La cantidad  $N\langle \epsilon_{tr} \rangle$  es la *energía cinética traslacional total*  $E_{tr}$  de las moléculas de gas. Por tanto,

$$PV = \frac{2}{3}E_{tr} \quad \text{gas ideal} \quad (14.13)$$

Este tratamiento supone un gas puro con todas las moléculas con la misma masa  $m$ . Si en vez de eso se tiene una mezcla de gases  $b$ ,  $c$  y  $d$ , entonces a baja presión las moléculas del gas actúan de manera independiente y la presión  $P$  es la suma de las presiones debido a cada tipo de molécula:  $P = P_b + P_c + P_d$  (ley de Dalton). De acuerdo con (14.11),  $P_b = \frac{1}{3}N_b m_b \langle v_b^2 \rangle/V$ , con ecuaciones similares para  $P_c$  y  $P_d$ .

## 14.3 TEMPERATURA

Considere dos sistemas termodinámicos fluidos (líquido o gaseoso) 1 y 2 en contacto. Si las moléculas del sistema 1 tienen una energía cinética traslacional promedio  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1$  mayor que la energía traslacional promedio  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_2$  de las moléculas del sistema 2, las moléculas más energéticas del sistema 1 tenderán a ceder energía traslacional a las moléculas de 2 en las colisiones con ellas. Esta transferencia de energía a nivel molecular corresponde a un flujo de calor de 1 a 2 en el nivel macroscópico. Sólo si  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1$  es igual a  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_2$  no habrá tendencia para una transferencia neta de energía que ocurra en las colisiones 1-2. Pero si no hay flujo de calor entre 1 y 2, estos sistemas están en equilibrio térmico y, por la definición termodinámica de temperatura (sección 1.3), los sistemas 1 y 2 tienen temperaturas iguales. Así, cuando  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$ , se tiene  $T_1 = T_2$ ; cuando  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 > \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$ , se tiene  $T_1 > T_2$ . Este argumento indica que hay una correspondencia entre  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  y la propiedad macroscópica  $T$ . La temperatura del sistema es entonces alguna función de la energía traslacional promedio por molécula:  $T = T(\langle \epsilon_{tr} \rangle)$ . La ecuación cinética molecular de gas ideal (14.13) se lee  $PV = \frac{2}{3}E_{tr} = \frac{2}{3}N\langle \epsilon_{tr} \rangle$ . Como  $T$  es cierta función de  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ , a temperatura constante  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  es constante. En consecuencia, (14.13) afirma que  $PV$  de un gas ideal es constante a temperatura constante. Así se dedujo la ley de Boyle a partir de la teoría cinética molecular.

La ecuación que relaciona  $T$  y  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  no se puede encontrar únicamente de la teoría cinética molecular porque la escala de temperatura es arbitraria y puede elegirse de muchas maneras (sección 1.3). La elección de la escala de temperatura determina la relación entre  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  y  $T$ . Se definió la temperatura absoluta  $T$  en la sección 1.5 en términos de propiedades de gases ideales. La ecuación de gas ideal  $PV = nRT$  incorpora la definición de  $T$ . La comparación de  $PV = nRT$  con  $PV = \frac{2}{3}E_{tr}$  [ecuación (14.13)] da

$$E_{tr} = \frac{3}{2}nRT \quad (14.14)$$

Si se elige alguna otra definición de temperatura, se obtiene una relación diferente entre  $E_{tr}$  y la temperatura.

Se tiene  $E_{tr} = N\langle \epsilon_{tr} \rangle$ . Asimismo, el número de moles es  $n = N/N_A$ , donde  $N_A$  es la constante de Avogadro y  $N$  es el número de moléculas de gas. La ecuación (14.14) se vuelve  $N\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}NRT/N_A$  y  $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}RT/N_A = \frac{3}{2}kT$ , donde  $k \equiv R/N_A$  es la **constante de Boltzmann** [ecuación (3.57)]. Así,

$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (14.15)^*$$

$$k \equiv R/N_A \quad (14.16)^*$$

La ecuación (14.15) es la relación explícita entre la temperatura absoluta y la energía traslacional molecular promedio. Aunque (14.15) se obtuvo considerando un gas ideal, el análisis al principio de esta sección indica que es válida para cualquier sistema fluido. [Si el sistema 1 es un gas ideal y el sistema 2 es un sistema fluido general, la relación  $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$  cuando  $T_1 = T_2$  muestra que (14.15) se cumple para el sistema 2.] La temperatura absoluta de un fluido (según se define mediante la escala de gas ideal y la escala termodinámica) resulta directamente proporcional a la energía cinética traslacional promedio por molécula:  $T = \frac{2}{3}k^{-1}\langle \epsilon_{tr} \rangle$ .

Una versión más completa del argumento del primer párrafo de esta sección (véase *Tabor*, sección 3.4.1) muestra que el argumento depende de la validez de aplicar la mecánica clásica al movimiento molecular. Una descripción mecano-clásica del movimiento de traslación en un líquido o gas suele ser exacta, pero la mecánica clásica no describe bien el movimiento de una molécula en torno a su posición de equilibrio en un sólido. En sólidos, resulta que la energía cinética promedio de vibración de la molécula alrededor de su posición de equilibrio es igual a  $\frac{3}{2}kT$  sólo en el límite de altas temperaturas y difiere de  $\frac{3}{2}kT$  en temperaturas inferiores, debido a efectos mecano-cuánticos. Para líquidos a temperaturas muy bajas (por ejemplo, He a 4 K o H<sub>2</sub> y Ne a 20 K), los efectos mecano-cuánticos producen desviaciones de  $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$ .

Además de energía traslacional, una molécula tiene energía rotacional, vibracional y electrónica (sección 2.11). Las moléculas monoatómicas (por ejemplo, He o Ar) no tienen energía rotacional o vibracional, y los gases ideales no tienen energía intermolecular. Por tanto, la energía interna termodinámica  $U$  de un gas ideal de moléculas monoatómicas es la suma de la energía traslacional molecular total  $E_{tr}$  y la energía electrónica molecular total  $E_{ej}$ :

$$U = E_{tr} + E_{el} = \frac{3}{2}nRT + E_{el} \quad \text{gas ideal monoatómico} \quad (14.17)$$

La capacidad calorífica a volumen constante es  $C_V = (\partial U/\partial T)_V$  [ecuación (2.53)]. En tanto la temperatura no sea en extremo alta, los electrones de una molécula no se excitarán a niveles de energía superiores y la energía electrónica permanecerá constante cuando varíe  $T$ . Por tanto,  $C_V = \partial U/\partial T = \partial E_{tr}/\partial T = \frac{3}{2}nR$ , y la  $C_V$  molar es

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad \text{gas ideal monoatómico, } T \text{ no extremadamente alta} \quad (14.18)$$

El uso de  $C_{P,m} - C_{V,m} = R$  [ecuación (2.72)] da

$$C_{P,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{gas ideal monoatómico, } T \text{ no extremadamente alta} \quad (14.19)$$

Los gases monoatómicos cumplen estas ecuaciones a bajas densidades. Por ejemplo, para Ar a 1 atm, los valores de  $C_{P,m}/R$  son 2.515 a 200 K, 2.506 a 300 K, 2.501 a 600 K y 2.500 a 2 000 K. Las pequeñas desviaciones de (14.19) se deben a la no idealidad (fuerzas intermoleculares) y desaparecen en el límite de densidad cero.

La ecuación (14.15) permite estimar la velocidad con que se desplazan las moléculas. Se tiene  $\frac{3}{2}kT = \langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ , de modo que

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m \quad (14.20)$$

La raíz cuadrada de  $\langle v^2 \rangle$  se denomina **velocidad cuadrática media**  $v_{cm}$ :

$$v_{cm} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (14.21)^*$$

Se verá en la sección 14.5 que  $v_{cm}$  difiere un poco de la velocidad promedio  $\langle v \rangle$ . La cantidad  $k/m$  en (14.20) es igual a  $k/m = R/N_A m = R/M$ , pues la masa molar  $M$  (sección 1.4) es igual a la masa de una molécula multiplicada por el número de moléculas por mol. Recuerde que  $M$  no es el peso molecular. El peso molecular es adimensional, mientras que  $M$  tiene unidades de masa por mol. La raíz cuadrada de (14.20) es

$$v_{cm} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (14.22)$$

La ecuación (14.22) no necesita memorizarse, pues se obtiene con velocidad a partir de  $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$  [ecuación (14.15)]. Las ecuaciones (14.11) y (14.13) también se obtienen sin dificultad de (14.15).

Resultará útil mantener en mente la siguiente notación:

$$\begin{aligned} m &= \text{masa de una molécula de gas,} & M &= \text{masa molar del gas} \\ N &= \text{número de moléculas de gas,} & N_A &= \text{constante de Avogadro} \end{aligned}$$

## 14.4 DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES EN UN GAS IDEAL

No hay razón para suponer que todas las moléculas en un gas se mueven a la misma velocidad, y ahora se obtendrá la ley de distribución para las velocidades moleculares en un gas ideal en equilibrio.

¿Qué significa la *distribución* de velocidades moleculares? Se podría responder que es saber cuántas moléculas tienen una velocidad dada  $v$ . Pero este enfoque no tiene sentido. Así, suponga que se pregunta cuántas moléculas tienen la velocidad de 585 m/s. La respuesta es cero, pues la posibilidad de que cualquier molécula tenga una velocidad de exactamente 585.000... m/s es prácticamente nula. El enfoque que tiene sentido es preguntar cuántas moléculas tienen una velocidad que se ubique en un intervalo muy pequeño de velocidades, por ejemplo, de 585.000 a 585.001 m/s.

Se toma un intervalo infinitesimal  $dv$  de velocidad, y se pregunta: ¿cuántas moléculas tienen una velocidad en el intervalo de  $v$  a  $v + dv$ ? Sea este número  $dN_v$ . El número  $dN_v$  es infinitesimal comparado con  $10^{23}$ , pero grande en comparación con 1. La fracción de moléculas que tienen velocidades en el intervalo  $v$  a  $v + dv$  es  $dN_v/N$ , donde  $N$  es el número total de moléculas de gas.

Esta fracción será obviamente proporcional al ancho del intervalo infinitesimal de velocidades:  $dN_v/N \propto dv$ . También dependerá de la ubicación en el intervalo, es decir, del valor de  $v$ . (Por ejemplo, el número de moléculas con velocidades en el intervalo de 627.400 a 627.401 m/s difiere del número con velocidades en el intervalo 585.000 a 585.001 m/s.) Por tanto,

$$\text{fracción de moléculas con velocidades entre } v \text{ y } v + dv = dN_v/N = G(v) dv \quad (14.23)$$

donde  $G(v)$  es cierta función de  $v$  que se va a determinar.

La función  $G(v)$  es la **función de distribución** para velocidades moleculares.  $G(v) dv$  da la fracción de moléculas con una velocidad en el intervalo  $v$  a  $v + dv$ . La fracción  $dN_v/N$  es la *probabilidad* de que una molécula tenga su velocidad entre  $v$  y  $v + dv$ . Por tanto,  $G(v) dv$  es una probabilidad. La función de distribución  $G(v)$  también se denomina **densidad de probabilidad**, pues es una probabilidad por intervalo unitario de velocidad.

Sea  $\text{Pr}(v_1 \leq v \leq v_2)$  la probabilidad de que la velocidad de la molécula se ubique entre  $v_1$  y  $v_2$ . Para encontrar esta probabilidad (que es igual a la fracción de moléculas con velocidades en el intervalo  $v_1$  a  $v_2$ ), se divide el intervalo de  $v_1$  a  $v_2$  en intervalos infinitesimales cada uno de ancho  $dv$  y se suman las probabilidades de estar en cada pequeño intervalo:

$$\text{Pr}(v_1 \leq v \leq v_2) = G(v_1) dv + G(v_1 + dv) dv + G(v_1 + 2 dv) dv + \cdots + G(v_2) dv$$

Pero la suma infinita de infinitesimales es la integral definida de  $G(v)$  de  $v_1$  a  $v_2$  [véase la ecuación (1.59)], por lo que

$$\text{Pr}(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v) dv \quad (14.24)$$

Una molécula debe tener su velocidad en el intervalo  $0 \leq v \leq \infty$ , por lo que la probabilidad (14.24) se vuelve 1 cuando  $v_1 = 0$  y  $v_2 = \infty$ . Por tanto,  $G(v)$  debe satisfacer

$$\int_0^{\infty} G(v) dv = 1 \quad (14.25)$$

A continuación se obtendrá  $G(v)$ . Esto lo hizo por primera vez Maxwell en 1860. De modo muy sorprendente, las únicas suposiciones necesarias son: **1**) la distribución de velocidades es independiente de la dirección; **2**) el valor de  $v_y$  o  $v_z$  que tenga una molécula no afecta las probabilidades de tener diversos valores de  $v_x$ . La suposición 1 debe ser cierta porque todas las direcciones del espacio son equivalentes cuando no están presentes campos eléctricos o gravitacionales externos. La suposición 2 se analiza al final de esta sección.

### Función de distribución para $v_x$

Como ayuda para determinar  $G(v)$ , se obtendrá primero la función de distribución de  $v_x$ , la componente  $x$  de la velocidad. Considere que  $g$  denota esta función, de modo que  $dN_{v_x}/N = g dv_x$ , donde  $dN_{v_x}$  es el número de moléculas en el gas que tienen su componente  $x$  de velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$ , sin especificación acerca de los valores  $v_y$  o  $v_z$  de estas moléculas. Las funciones  $g$  y  $G$  son diferentes, por lo que tienen símbolos distintos. Como los valores  $v_y$  y  $v_z$  no se especifican para estas moléculas  $dN_{v_x}$ , la función  $g$  depende sólo de  $v_x$ , y

$$\text{fracción de moléculas con componente } x \text{ de velocidad entre } v_x \text{ y } v_x + dv_x = \frac{dN_{v_x}}{N} = g(v_x) dv_x \quad (14.26)$$

El intervalo de  $v_x$  es de  $-\infty$  a  $\infty$ , y, de manera similar a (14.25),  $g$  debe satisfacer

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1 \quad (14.27)$$

También hay funciones de distribución para  $v_y$  y  $v_z$ . Debido a que la distribución de velocidades es independiente de la dirección (suposición 1), la forma funcional de las funciones de distribución  $v_y$  y  $v_z$  es la misma que la de la distribución  $v_x$ . Por tanto,

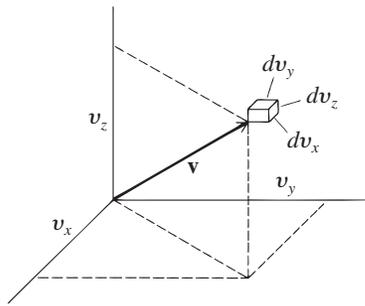
$$\frac{dN_{v_y}}{N} = g(v_y) dv_y \quad \text{y} \quad \frac{dN_{v_z}}{N} = g(v_z) dv_z \quad (14.28)$$

donde  $g$  es la misma función en las ecuaciones (14.26) y (14.28).

Ahora se plantea la siguiente pregunta: ¿cuál es la probabilidad de que la molécula tenga de manera simultánea su componente  $x$  de velocidad en el intervalo  $v_x$  a  $v_x + dv_x$ , su componente  $y$  de velocidad en el intervalo  $v_y$  a  $v_y + dv_y$ , y su componente  $z$  de velocidad en el intervalo  $v_z$  a  $v_z + dv_z$ ? Por la suposición 2, las probabilidades para los diversos valores de  $v_x$  son independientes de  $v_y$  y  $v_z$ . Por tanto, se trabaja con probabilidades de eventos independientes. La probabilidad de que ocurran tres eventos independientes es igual al producto de las probabilidades de los tres eventos. [Este teorema se empleó antes, tras la ecuación (3.48).] En consecuencia, la probabilidad deseada es igual a  $g(v_x) dv_x \times g(v_y) dv_y \times g(v_z) dv_z$ . Considere que  $dN_{v_x, v_y, v_z}$  denota el número de moléculas cuyas componentes de velocidad  $x$ ,  $y$  y  $z$  se encuentran todas en los intervalos anteriores. Entonces

$$dN_{v_x, v_y, v_z} / N = g(v_x)g(v_y)g(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (14.29)$$

La función  $G(v)$  en (14.23) es la función de distribución de las *rapideces*. La función  $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$  en (14.29) es la función de distribución de las *velocidades*. El vector  $\mathbf{v}$  se especifica al dar sus tres componentes  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ , y la función de distribución en (14.29) especifica estas tres componentes.



**Figura 14.3**

Caja infinitesimal en el espacio de velocidades.

Se establece un sistema de coordenadas cuyos ejes dan los valores de  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  (figura 14.3). El “espacio” definido por este sistema de coordenadas se denomina *espacio de velocidades*, y es un espacio matemático abstracto en vez de un espacio físico.

La probabilidad  $dN_{v_x, v_y, v_z} / N$  en (14.29) es la probabilidad de que una molécula tenga la punta de su vector velocidad en una caja rectangular ubicada en  $(v_x, v_y, v_z)$  en el espacio de velocidades y que tenga bordes  $dv_x$ ,  $dv_y$  y  $dv_z$  (figura 14.3). Por la suposición 1, la distribución de velocidades es independiente de la dirección. En consecuencia, la probabilidad  $dN_{v_x, v_y, v_z} / N$  no puede depender de la dirección del vector velocidad, sino sólo de su magnitud, la cual es la velocidad  $v$ . En otras palabras, la probabilidad de que la punta del vector velocidad  $\mathbf{v}$  se ubique en una caja diminuta con aristas  $dv_x$ ,  $dv_y$  y  $dv_z$  es la misma para todas las cajas que se encuentren a la misma distancia del origen en la figura 14.3. Esto tiene sentido, pues todas las direcciones en el espacio en el gas son equivalentes, y la probabilidad  $dN_{v_x, v_y, v_z} / N$  no puede depender de la dirección del movimiento de una molécula. Por tanto, la densidad de probabilidad  $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$  en (14.29) debe ser una función sólo de  $v$ . Se denomina a esta función  $\phi(v)$ , y se tiene

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \phi(v) \quad (14.30)$$

[ $\phi(v)$  no es la misma función que  $G(v)$  en (14.23). Véase el siguiente análisis respecto a la relación entre  $\phi$  y  $G$ .] También se tiene que  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  [ecuación (14.1)]. Las ecuaciones (14.30) y (14.1) son suficientes para determinar  $g$ . Antes de continuar, piense en una función  $g$  que tenga la propiedad (14.30).

Para encontrar  $g$ , se toma  $(\partial/\partial v_x)_{v_y, v_z}$  de (14.30), y se obtiene

$$g'(v_x)g(v_y)g(v_z) = \frac{d\phi(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

donde se usó la regla de la cadena para encontrar  $\partial\phi/\partial v_x$ . De  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  [ecuación (14.1)] se obtiene  $2v dv = 2v_x dv_x + 2v_y dv_y + 2v_z dv_z$ , por lo que  $\partial v/\partial v_x = v_x/v$ . Esto también resulta de la diferenciación directa de  $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ . Se tiene

$$g'(v_x)g(v_y)g(v_z) = \phi'(v) \cdot v_x/v$$

Dividiendo esta ecuación entre  $v_x g(v_x)g(v_y)g(v_z) = v_x \phi(v)$ , se obtiene

$$\frac{g'(v_x)}{v_x g(v_x)} = \frac{1}{v} \frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \quad (14.31)$$

Como  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  ocurren simétricamente en (14.30) y (14.1), al tomar  $\partial/\partial v_y$  y  $\partial/\partial v_z$  de (14.30) se producen ecuaciones similares a (14.31):

$$\frac{g'(v_y)}{v_y g(v_y)} = \frac{1}{v} \frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \quad \text{y} \quad \frac{g'(v_z)}{v_z g(v_z)} = \frac{1}{v} \frac{\phi'(v)}{\phi(v)} \quad (14.32)$$

Las ecuaciones (14.31) y (14.32) resultan en

$$\frac{g'(v_x)}{v_x g(v_x)} = \frac{g'(v_y)}{v_y g(v_y)} \equiv b \quad (14.33)$$

donde se define la cantidad  $b$ . Dado que  $b$  es igual a  $g'(v_y)/v_y g(v_y)$ ,  $b$  debe ser independiente de  $v_x$  y  $v_z$ . Pero como  $b$  es igual a  $g'(v_x)/v_x g(v_x)$ ,  $b$  debe ser independiente de  $v_y$  y  $v_z$ . Por tanto,  $b$  es independiente de  $v_x$ ,  $v_y$ , y  $v_z$  y es una constante.

La ecuación (14.33) se lee  $bv_x = (dg/dv_x)/g$ . Al separar las variables  $g$  y  $v_x$ , se tiene  $dg/g = bv_x dv_x$ . La integración produce  $g = \frac{1}{2}bv_x^2 + c$ , donde  $c$  es una constante de integración. Por consiguiente,  $g = \exp(\frac{1}{2}bv_x^2) \exp c$ , donde  $\exp c \equiv e^c$ . Se tiene

$$g = A \exp(\frac{1}{2}bv_x^2) \quad (14.34)$$

donde  $A \equiv \exp c$  es una constante. Se encontró la función de distribución  $g$  para  $v_x$ , y, como verificación, se observa que satisface (14.30), pues

$$\begin{aligned} g(v_x)g(v_y)g(v_z) &= A^3 \exp(\frac{1}{2}bv_x^2) \exp(\frac{1}{2}bv_y^2) \exp(\frac{1}{2}bv_z^2) \\ &= A^3 \exp[\frac{1}{2}b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] = A^3 e^{bv^2/2} \end{aligned}$$

Todavía deben evaluarse las constantes  $A$  y  $b$  en (14.34). Para evaluar  $A$ , se sustituye (14.34) en  $\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1$  [ecuación (14.27)] para obtener

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{bv_x^2/2} dv_x = 1 \quad (14.35)$$

( $b$  debe ser negativa; de otro modo, la integral no existe.)

La tabla 14.1 lista algunas integrales definidas útiles en la teoría cinética de los gases. (La deducción de estas integrales se describe en los problemas 14.18 y 14.19.) Recuerde que

$$n! \equiv n(n-1)(n-2) \cdots 1 \quad \text{y} \quad 0! \equiv 1$$

donde  $n$  es un entero positivo. Las integrales 2 y 5 en la tabla son casos especiales ( $n = 0$ ) de las integrales 3 y 6, respectivamente.

Debe evaluarse la integral en (14.35). Como la variable de integración en una integral definida es una variable muda (sección 1.8), se puede cambiar  $v_x$  en (14.35) por  $x$ . Debe evaluarse  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx^2/2} dx$ . Usando la primera integral 1 en la tabla 14.1 con  $n = 0$  y  $a = -b/2$  y después la integral 2 con  $a = -b/2$ , resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx^2/2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{bx^2/2} dx = 2 \frac{\pi^{1/2}}{2(-b/2)^{1/2}} = \left( -\frac{2\pi}{b} \right)^{1/2}$$

La ecuación (14.35) se vuelve  $A(-2\pi/b)^{1/2} = 1$  y  $A = (-b/2\pi)^{1/2}$ . La función de distribución  $g(v_x)$  en (14.34) se convierte en

$$g(v_x) = (-b/2\pi)^{1/2} e^{bv_x^2/2} \quad (14.36)$$

**TABLA 14.1**

**Integrales que ocurren en la teoría cinética de los gases**

Potencias pares de $x$	Potencias impares de $x$
1. $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$	4. $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0$
2. $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$	5. $\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$
3. $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$	6. $\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$

donde  $a > 0$  y  $n = 0, 1, 2, \dots$

Para evaluar  $b$ , se usa la relación  $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$ , ecuación (14.15). La energía cinética traslacional promedio de una molécula es  $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2 \rangle$ , donde se usó (14.10) con  $v_y$  sustituida por  $v_x$ . Por tanto,  $\frac{3}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$ , y

$$\langle v_x^2 \rangle = kT/m \quad (14.37)$$

Ahora se calcula  $\langle v_x^2 \rangle$  a partir de la función de distribución (14.36) y se compara el resultado con (14.37) para determinar  $b$ .

Para evaluar  $\langle v_x^2 \rangle$ , se usa el siguiente teorema. Sea  $g(w)$  la función de distribución para la variable continua  $w$ ; es decir, la probabilidad de que esta variable se ubique entre  $w$  y  $w + dw$  es  $g(w) dw$ . Entonces el valor promedio de cualquier función  $f(w)$  es

$$\langle f(w) \rangle = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w)g(w) dw \quad (14.38)*$$

donde  $w_{\min}$  y  $w_{\max}$  son los valores mínimo y máximo de  $w$ . Al usar (14.38), tenga en cuenta estos intervalos para  $v$  y  $v_x$ :

$$0 \leq v < \infty \quad \text{y} \quad -\infty < v_x < \infty \quad (14.39)*$$

A continuación sigue la comprobación de (14.38).

Primero se considera una variable que sólo toma valores discretos (en lugar de un intervalo continuo de valores, como es cierto para  $w$ ). Suponga que una clase de siete estudiantes toma una prueba de cinco preguntas, y los puntajes son 20, 40, 40, 80, 80, 80 y 100. El promedio del cuadrado de los puntajes,  $\langle s^2 \rangle$ , es

$$\begin{aligned} \langle s^2 \rangle &= (20^2 + 40^2 + 40^2 + 80^2 + 80^2 + 80^2 + 100^2)/7 \\ &= [0(0)^2 + 1(20)^2 + 2(40)^2 + 0(60)^2 + 3(80)^2 + 1(100)^2]/7 \\ &= \frac{1}{N} \sum_s n_s s^2 = \sum_s \frac{n_s}{N} s^2 \end{aligned}$$

donde las  $s$  son los puntajes posibles (0, 20, 40, 60, 80, 100),  $n_s$  es el número de personas que obtuvo el puntaje  $s$ ,  $N$  es el número total de personas, y la suma va sobre todos los puntajes posibles. Si  $N$  es muy grande (como ocurre con las moléculas), entonces  $n_s/N$  es la probabilidad  $p(s)$  de obtener el puntaje  $s$ . Por tanto,  $\langle s^2 \rangle = \sum_s p(s)s^2$ .

El mismo argumento se cumple para el valor promedio de cualquier función de  $s$ . Por ejemplo,  $\langle s \rangle = \sum_s p(s)s$  y  $\langle 2s^3 \rangle = \sum_s p(s)2s^3$ . Si  $f(s)$  es cualquier función de  $s$ , entonces

$$\langle f(s) \rangle = \sum_s p(s)f(s) \quad (14.40)*$$

donde  $p(s)$  es la probabilidad de observar el valor  $s$  para una variable que toma valores discretos.

Para una variable  $w$  que toma un intervalo continuo de valores, debe modificarse la ecuación (14.40). La probabilidad  $p(s)$  de tener el valor  $s$  se sustituye por la probabilidad de que  $w$  se ubique en el intervalo infinitesimal de  $w$  a  $w + dw$ . Esta probabilidad es  $g(w) dw$ , donde  $g(w)$  es la función de distribución (densidad de probabilidad) de  $w$ . Para una variable continua, (14.40) se vuelve  $\langle f(w) \rangle = \sum_w f(w)g(w) dw$ . Pero la suma infinita sobre cantidades infinitesimales es la integral definida sobre el intervalo completo de  $w$ . Por tanto, la ecuación (14.38) queda demostrada.

De inmediato se sigue a partir de (14.38) que el promedio de una suma es igual a la suma de los promedios. Si  $f_1$  y  $f_2$  son cualesquiera dos funciones de  $w$ , entonces (problema 14.16)

$$\langle f_1(w) + f_2(w) \rangle = \langle f_1(w) \rangle + \langle f_2(w) \rangle \quad (14.41)*$$

Sin embargo, el promedio de un producto no es necesariamente igual al producto de los promedios (véase el problema 14.23). Si  $c$  es una constante, entonces (problema 14.16)

$$\langle cf(w) \rangle = c\langle f(w) \rangle$$

De regreso con la evaluación de  $\langle v_x^2 \rangle$  en (14.37), se usa (14.38) con  $w = v_x$ ,  $f(w) = v_x^2$ ,  $w_{\min} = -\infty$ ,  $w_{\max} = \infty$  y  $g(v_x)$  dada por la ecuación (14.36) para obtener

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left( \frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} e^{bv_x^2/2} dv_x$$

Al cambiar la variable muda  $v_x$  en la integral por  $x$  y mediante las integrales 1 y 3 de la tabla 14.1 con  $n = 1$  y  $a = -b/2$ , se obtiene

$$\langle v_x^2 \rangle = 2 \left( \frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{bx^2/2} dx = 2 \left( \frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{2! \pi^{1/2}}{2^3 1! (-b/2)^{3/2}} = \frac{1}{-b}$$

La comparación con (14.37) da  $-1/b = kT/m$  y  $b = -m/kT$ .

La función de distribución (14.36) para  $v_x$  es por tanto [véase también (14.26)]

$$\frac{1}{N} \frac{dN_{v_x}}{dv_x} = g(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} \quad (14.42)*$$

donde  $dN_{v_x}$  es el número de moléculas con componente  $x$  de velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$ .

La ecuación (14.42) parece complicada pero es razonablemente fácil recordarla porque tiene la forma  $g = \text{const.} \times e^{-\epsilon_{tr,x}/kT}$ , donde  $\epsilon_{tr,x} = \frac{1}{2}mv_x^2$  es la energía cinética de movimiento en la dirección  $x$  y  $m$  es la masa de una molécula. La constante que multiplica a la exponencial está determinada por la condición de que  $\int_{-\infty}^{\infty} g dv_x = 1$ . Note la presencia de  $kT$  como una energía característica en (14.42) y (14.15); esto sucede en general en la mecánica estadística.

Las ecuaciones para  $g(v_y)$  y  $g(v_z)$  se obtienen de (14.42) al sustituir  $v_x$  por  $v_y$  y  $v_z$ .

### Función de distribución de $v$

Ahora que se encontró  $g(v_x)$ , es posible determinar la función de distribución  $G(v)$  para la velocidad.  $G(v) dv$  es la probabilidad de que la velocidad de la molécula se encuentre entre  $v$  y  $v + dv$ ; es decir,  $G(v) dv$  es la probabilidad de que en el sistema de coordenadas  $v_x, v_y, v_z$  (figura 14.3) la punta del vector velocidad  $\mathbf{v}$  de la molécula se ubique dentro de un cascarón esférico delgado de radio interior  $v$  y radio exterior  $v + dv$ . Considere una pequeña caja rectangular que esté dentro de este cascarón y que tenga aristas  $dv_x, dv_y$  y  $dv_z$  (figura 14.4). La probabilidad de que la punta de  $\mathbf{v}$  se encuentre en esta pequeña caja está dada por (14.29) como

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) dv_x dv_y dv_z = (m/2\pi kT)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) dv_x dv_y dv_z = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (14.43)$$

donde se usaron (14.42) y las ecuaciones análogas para  $g(v_y)$  y  $g(v_z)$ .

La probabilidad de que la punta de  $\mathbf{v}$  se encuentre en el delgado cascarón esférico es la suma de las probabilidades (14.43) de todas las pequeñas cajas rectangulares que conforman el cascarón delgado:

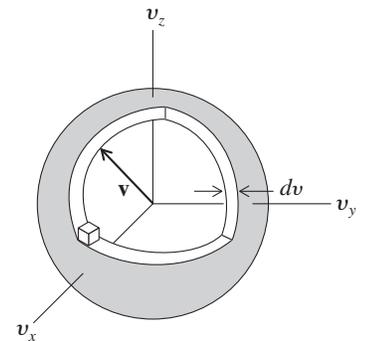
$$G(v) dv = \sum_{\text{cascarón}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \sum_{\text{cascarón}} dv_x dv_y dv_z$$

pues la función  $e^{-mv^2/2kT}$  es constante dentro del cascarón. ( $v$  varía sólo infinitesimalmente en el cascarón.) La cantidad  $dv_x dv_y dv_z$  es el volumen de una de las pequeñas cajas rectangulares, y la suma de estos volúmenes sobre el cascarón es el volumen de éste. El cascarón tiene radios exterior e interior  $v + dv$  y  $v$ , por lo que el volumen del cascarón es

$$\frac{4}{3}\pi(v + dv)^3 - \frac{4}{3}\pi v^3 = \frac{4}{3}\pi[v^3 + 3v^2 dv + 3v(dv)^2 + (dv)^3] - \frac{4}{3}\pi v^3 = 4\pi v^2 dv$$

porque  $(dv)^2$  y  $(dv)^3$  son despreciables en comparación con  $dv$ . [La cantidad  $4\pi v^2 dv$  es la diferencial del volumen esférico  $\frac{4}{3}\pi v^3 \equiv V$ . Esto es cierto porque  $dV = (dV/dv) dv$ , donde  $dV$  es el cambio de volumen infinitesimal de la esfera producido por un aumento en el radio en el espacio de velocidades de  $v$  a  $v + dv$ .] El uso de  $4\pi v^2 dv$  para el volumen del cascarón da el resultado final relativo a la función de distribución  $G(v)$  en (14.23) como



**Figura 14.4**

Cascarón esférico delgado en el espacio de velocidades y caja infinitesimal dentro de este cascarón.

$$\frac{dN_v}{N} = G(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2 dv \quad (14.44)$$

Como  $G(v) dv$  es una probabilidad y las probabilidades son adimensionales,  $G(v)$  tiene dimensiones de  $v^{-1}$  y unidades del SI de s/m.

La ecuación (14.44) es para un gas puro. En una mezcla de gases  $b$  y  $c$ , cada gas tiene su propia distribución de velocidades con  $N$  y  $m$  en (14.44) sustituidas por  $N_b$  y  $m_b$  o por  $N_c$  y  $m_c$ .

En resumen, se demostró que una fracción de las moléculas de gas ideal con componente de velocidad  $x$  en el intervalo  $v_x$  a  $v_x + dv_x$  es  $dN_{v_x}/N = g(v_x) dv_x$ , donde  $g(v_x)$  está dada por (14.42). La fracción de moléculas con velocidad en el intervalo  $v$  a  $v + dv$  es  $dN_v/N = G(v) dv$ , donde  $G(v) dv$  está dado por (14.44). La relación entre  $g$  y  $G$  es

$$G(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \cdot 4\pi v^2 \quad (14.45)^*$$

donde el factor  $4\pi v^2$  viene del volumen  $4\pi v^2 dv$  del delgado cascarón esférico.

Las ecuaciones (14.42) y (14.44) son las **leyes de distribución de Maxwell** para  $v_x$  y  $v$  en un gas, y son los resultados clave de esta sección. (Las leyes de distribución de Maxwell se cumplen en líquidos así como en gases.)

Al usar las leyes de distribución de Maxwell, es útil notar que  $m/k = N_A m / N_A k = M/R$ , donde  $M$  es la masa molar y  $R$  es la constante de los gases:

$$m/k = M/R \quad (14.46)^*$$

### EJEMPLO 14.1 Número de moléculas con velocidades en un intervalo pequeño

Para 1.00 mol de  $\text{CH}_4(g)$  a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm, encuentre el número de moléculas cuya velocidad se encuentre en el intervalo de 90.000 m/s a 90.002 m/s.

La manera más exacta de responder esta pregunta es usar la ecuación (14.44), la cual se lee  $\text{Pr}(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v) dv$ . Sin embargo, debido a que el intervalo de  $v_1$  a  $v_2$  en este problema es muy pequeño, un método más sencillo es considerar el intervalo como infinitesimal y usar la ecuación (14.44). (Véase también el problema 14.14.) Para evaluar  $m/2kT$  en (14.44), se emplea (14.46):

$$\frac{m}{2kT} = \frac{M}{2RT} = \frac{16.0 \text{ g mol}^{-1}}{2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273 \text{ K})} = \frac{0.0160 \text{ kg}}{4540 \text{ J}} = 3.52 \times 10^{-6} \text{ s}^2/\text{m}^2$$

pues  $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2/\text{s}^2$ . Observe sobre todo que las unidades de  $M$  se cambiaron de g/mol a kg/mol para corresponder con las unidades de  $R$ . Un mol tiene  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas,  $dv = 0.002 \text{ m/s}$ , y (14.44) produce

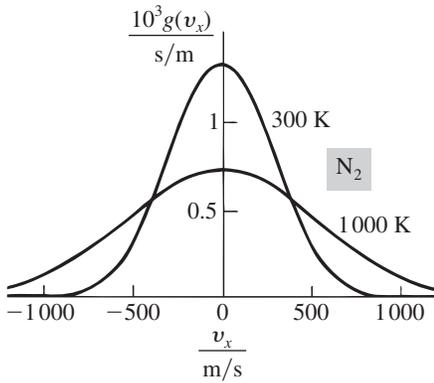
$$\begin{aligned} dN_v &= (6.02 \times 10^{23}) [(3.52 \times 10^{-6} \text{ s}^2/\text{m}^2)/\pi]^{3/2} \\ &\quad \times e^{-(3.52 \times 10^{-6} \text{ s}^2/\text{m}^2)(90.0 \text{ m/s})^2} 4\pi (90.0 \text{ m/s})^2 (0.002 \text{ m/s}) \\ dN_v &= 1.4 \times 10^{17} \end{aligned}$$

#### Ejercicio

¿Cuántas moléculas en una muestra de 10.0 g de  $\text{He}(g)$  a 300 K y 1 bar tienen velocidades en el intervalo de 3 000.000 a 3 000.001 m/s? (Respuesta:  $1.6 \times 10^{16}$ .)

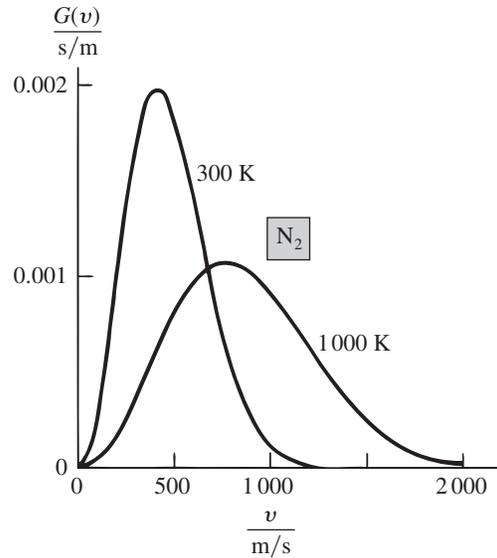
La función  $g(v_x)$  tiene la forma  $A \exp(-av_x^2)$ , y tiene su máximo en  $v_x = 0$ . En la figura 14.5 se grafica  $g(v_x)$  para  $\text{N}_2$  a dos temperaturas. Cuando  $T$  aumenta,  $g(v_x)$  se ensancha. Esta ley de distribución, denominada **distribución normal** o **gaussiana**, ocurre en muchos contextos además de la teoría cinética (por ejemplo, la distribución de alturas en una población, la distribución de errores aleatorios de medición, etc.).

La función de distribución  $G(v)$  de velocidades se grafica para  $\text{N}_2$  en la figura 14.6 a dos temperaturas. Para una  $v$  muy pequeña, la exponencial  $e^{-mv^2/2kT}$  es cercana a 1, y  $G(v)$  aumenta



**Figura 14.5**

Funciones de distribución de  $v_x$  en gas  $N_2$  a 300 K y a 1 000 K. ( $N_2$  tiene peso molecular 28. Para  $H_2$  con peso molecular 2, estas curvas se aplican a 21 K y 71 K.)



**Figura 14.6**

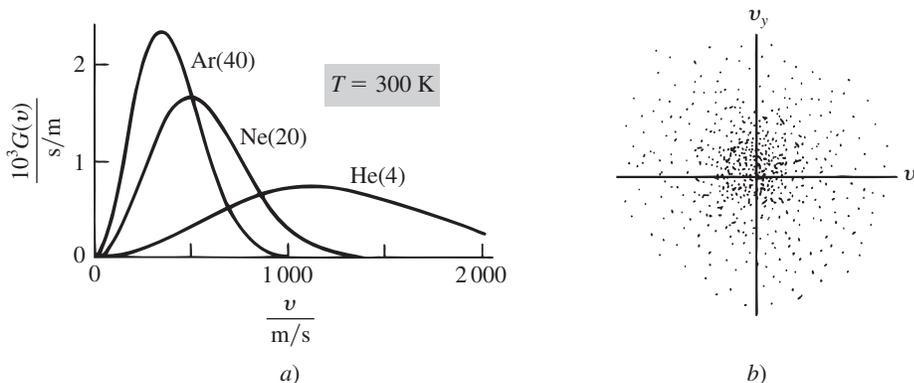
Funciones de distribución de velocidades en  $N_2$  a 300 K y a 1 000 K.

como  $v^2$ . Para una  $v$  muy grande, el factor exponencial domina al factor  $v^2$ , y  $G(v)$  disminuye con velocidad con el incremento de  $v$ . Cuando aumenta  $T$ , la curva de distribución se ensancha y se desplaza a velocidades más altas. La figura 14.7a) muestra  $G(v)$  para varios gases a una  $T$  fija. Las curvas difieren debido a la cantidad  $m/k = M/R$  que ocurre en la distribución de Maxwell (14.44). Recuerde de la ecuación (14.15) que  $\langle \epsilon_{tr} \rangle \equiv \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$  es la misma para cualquier gas a una  $T$  dada. Por tanto, las moléculas más ligeras tienden a moverse más rápido a una  $T$  dada.

Para obtener una percepción física de los valores numéricos de  $G(v)$  en estas gráficas, advierta de (14.44) que, para un mol de gas,  $(6 \times 10^{20})G(v)/(s/m)$  es el número de moléculas de gas con velocidad en el intervalo de  $v$  a  $v + 0.001$  m/s.

El valor más probable de  $v_x$  es cero (figura 14.5). De igual modo, los valores más probables de  $v_y$  y  $v_z$  son cero. En consecuencia, si se hace una gráfica tridimensional de las probabilidades de los diversos valores de  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  poniendo marcas en los puntos en el espacio de velocidades de manera que la densidad de las marcas en cada región sea proporcional a la probabilidad de que  $\mathbf{v}$  se encuentre en esa región, la máxima densidad de marcas ocurrirá en el origen ( $v_x = v_y = v_z = 0$ ). La figura 14.7b) muestra una sección transversal bidimensional de una gráfica de este tipo.

Aunque el valor más probable de cada componente de la velocidad es cero, la figura 14.6 muestra que el valor más probable de la velocidad no es cero. Esta aparente contradicción se resuelve al reconocer que, si bien la densidad de probabilidad  $g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ , que es proporcional a  $e^{-mv^2/2kT}$  [ecuación (14.43)], es un máximo en el origen (donde  $v = 0$  y  $v_x = v_y = v_z = 0$ ) y disminuye con  $v$  creciente, el volumen  $4\pi v^2 dv$  en (14.44) del delgado cascarón esférico aumenta con el incremento de  $v$ . Estos dos factores opuestos dan entonces un valor más probable de  $v$  distinto de cero. Aunque el número de marcas en cualquier región pequeña de tamaño fijo

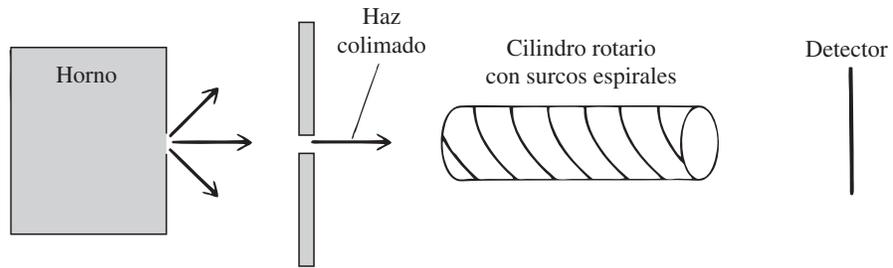


**Figura 14.7**

a) Funciones de distribución de  $v$  en varios gases a 300 K. Los pesos moleculares se dan entre paréntesis. b) Gráfica de densidad de probabilidad de velocidades.

Figura 14.8

Aparato para demostrar la ley de distribución de Maxwell.



disminuye al alejarse del origen en la figura 14.7b), el número de marcas en un cascarón delgado de espesor fijo en la figura 14.4 aumentará en un principio, después alcanzará un máximo y por último disminuirá conforme aumente  $v$  (la distancia al origen).

Maxwell dedujo la ecuación (14.44) en 1860. Fue sólo hasta 1955 cuando se realizó la primera verificación experimental directa y exacta de esta ley de distribución [R. C. Miller y P. Kusch, *Phys. Rev.*, **99**, 1314 (1955)]. Miller y Kusch midieron la distribución de velocidades en un haz de moléculas de gas que emergían de un pequeño agujero en un horno (figura 14.8). El cilindro rotatorio con surcos espirales actúa como selector de velocidades, pues sólo las moléculas con cierto valor de  $v$  pasan a través de los surcos sin golpear las paredes. Al cambiar la velocidad de rotación del cilindro se cambia la velocidad seleccionada. Estos investigadores encontraron una concordancia excelente con las predicciones de la ley de Maxwell. (La distribución de velocidades en el haz no es maxwelliana: no hay valores negativos de  $v_x$ ; además, hay una fracción mayor de moléculas rápidas en el haz que en el horno, pues las moléculas rápidas golpean las paredes con mayor frecuencia que las lentas y por eso es más probable que escapen del horno. La medición de la distribución de velocidades en el haz permite calcular la distribución en el horno.)

La deducción de la distribución de Maxwell dada en esta sección es la deducción original de 1860. Esta deducción no resaltó el proceso físico mediante el cual se obtiene la distribución de velocidades. Si se mezclan dos muestras de gas a diferentes temperaturas, a la larga se alcanza el equilibrio a cierta temperatura intermedia  $T'$ , y se establece la característica de distribución maxwelliana de  $T'$ . El mecanismo físico propio de la distribución maxwelliana son las colisiones entre las moléculas. En 1872, Boltzmann dedujo la distribución de Maxwell mediante un método basado en la dinámica de las colisiones moleculares.

Un defecto importante de la deducción original de Maxwell es la suposición 2, la cual afirma que las variables  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  son independientes estadísticamente entre sí. Esta suposición no es en realidad obvia, por lo que la deducción no puede considerarse completamente satisfactoria. Las deducciones posteriores de Maxwell y Boltzmann se basan en suposiciones más plausibles. Quizá la mejor justificación teórica de la ley de distribución de velocidades de Maxwell sea considerarla un caso especial de la ley de distribución de Boltzmann. En condiciones de temperatura extremadamente baja o densidad extremadamente alta, la ley de distribución de Maxwell no se cumple debido a los efectos mecano-cuánticos, y los componentes de velocidad  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  ya no son estadísticamente independientes; vea las secciones 21.3, 21.5 y el problema 21.24.

## 14.5 APLICACIONES DE LA DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL

La función de distribución de Maxwell  $G(v)$  puede usarse para calcular el valor promedio de cualquier función de  $v$ , ya que las ecuaciones (14.38) y (14.39) dan

$$\langle f(v) \rangle = \int_0^{\infty} f(v)G(v) dv$$

Por ejemplo, la **velocidad promedio**  $\langle v \rangle$  es

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vG(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^3 dv$$

donde  $G(v)$  se tomó de la ecuación (14.44). El uso de la integral 6 en la tabla 14.1 con  $n = 1$  y  $a = m/2kT$  produce

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2(m/2kT)^2} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8N_A kT}{\pi N_A m} \right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (14.47)^*$$

La velocidad molecular promedio es proporcional a  $T^{1/2}$  e inversamente proporcional a  $M^{1/2}$  (figura 14.9).

Ya se sabe [ecuaciones (14.22) y (14.21)] que  $v_{cm} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$ , pero esto se verificaría al calcular  $\int_0^\infty v^2 G(v) dv$  (problema 14.22).

La **velocidad más probable**  $v_{mp}$  es la velocidad para la cual  $G(v)$  es un máximo (véase la figura 14.6). Fijando  $dG(v)/dv = 0$ , se encuentra (problema 14.21)

$$v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$$

Las velocidades  $v_{mp}$ ,  $\langle v \rangle$ ,  $v_{cm}$  están en la proporción  $2^{1/2}:(8/\pi)^{1/2}:3^{1/2} = 1.414:1.596:1.732$ . Así,  $v_{mp}:\langle v \rangle:v_{cm} = 1:1.128:1.225$ .

## EJEMPLO 14.2 Cálculo de $\langle v \rangle$

Determine  $\langle v \rangle$  para a)  $O_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar, y b)  $H_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar.

La sustitución en (14.47) produce para  $O_2$

$$\langle v \rangle = \left[ \frac{8(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(0.0320 \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = \left[ \frac{8(8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2})298}{3.14(0.0320 \text{ kg})} \right]^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = 444 \text{ m/s} \quad \text{para } O_2 \text{ de } 25^\circ\text{C} \quad (14.48)$$

pues  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  [ecuación (2.12)]. Debido a que se usó la unidad joule del SI para  $R$ , la masa molar  $M$  se expresó en  $\text{kg mol}^{-1}$ . La velocidad de 444 m/s es igual a 993 mi/hr, por lo que a temperatura ambiente las moléculas del gas no son lentas.

Para  $H_2$  se obtiene  $\langle v \rangle = 1770 \text{ m/s}$  a  $25^\circ\text{C}$ . A la misma temperatura, las moléculas de  $H_2$  y  $O_2$  tienen la misma energía cinética promedio  $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$ . En consecuencia, las moléculas de  $H_2$  deben moverse más rápido, en promedio, para compensar su masa más ligera. La molécula  $H_2$  corresponde a un dieciseisavo del peso de una molécula de  $O_2$  y se mueve cuatro veces más rápido, en promedio.

### Ejercicio

Determine  $v_{cm}$  en  $He(g)$  a  $0^\circ\text{C}$ . (Respuesta: 1300 m/s.)

A  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar, la velocidad del sonido en  $O_2$  es 330 m/s, y en  $H_2$ , 1330 m/s, por lo que  $\langle v \rangle$  es del mismo orden de magnitud que la velocidad del sonido en el gas. Esto es razonable, pues la propagación del sonido se conecta estrechamente con los movimientos de las moléculas del gas. Es posible demostrar que la velocidad del sonido en un gas ideal es igual a  $(\gamma RT/M)^{1/2}$ , donde  $\gamma \equiv C_p/C_v$ ; véase Zemansky y Dittman, sección 5-7.

La fracción de moléculas cuya componente de velocidad  $x$  se encuentra entre 0 y  $v'_x$  está dada por (14.24) con  $v$  sustituida por  $v_x$  y (14.42) como

$$\frac{N(0 \leq v_x \leq v'_x)}{N} = \int_0^{v'_x} g(v_x) dv_x = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{v'_x} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (14.49)$$

donde  $N(0 \leq v_x \leq v'_x)$  es el número de moléculas con  $v_x$  en el intervalo de 0 a  $v'_x$ . Sea  $s \equiv (m/kT)^{1/2}v_x$ . Entonces  $ds = (m/kT)^{1/2}dv_x$ , y

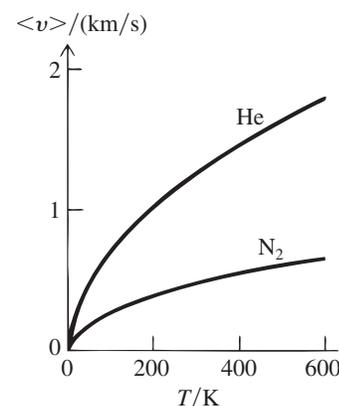


Figura 14.9

Velocidad promedio contra temperatura en He y en N<sub>2</sub>.

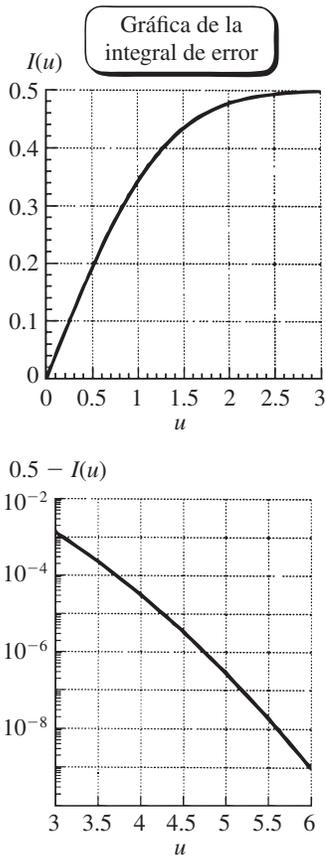


Figura 14.10

Gráficas de la integral de error de Gauss  $I(u)$  y de  $0.5 - I(u)$ .

$$\frac{N(0 \leq v_x \leq v'_x)}{N} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^u e^{-s^2/2} ds \quad \text{donde } u \equiv \left(\frac{m}{kT}\right)^{1/2} v'_x \quad (14.50)$$

La integral indefinida  $\int e^{-s^2/2} ds$  no puede expresarse en términos de funciones elementales. Sin embargo, al desarrollar el integrando  $e^{-s^2/2}$  en una serie de Taylor e integrar término por término, la integral se puede expresar como una serie infinita, lo que permite evaluar la integral definida en (14.50) para cualquier valor deseado de  $u$  (problema 14.27). La integral de error de Gauss  $I(u)$  se define como

$$I(u) \equiv \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^u e^{-s^2/2} ds \quad (14.51)$$

La ecuación (14.50) se convierte en  $N(0 \leq v_x \leq v'_x)/N = I(v'_x \sqrt{m/kT})$ . La función  $I(u)$  se grafica en la figura 14.10. En manuales de estadística se incluyen tablas de  $I(u)$ .

La fracción de moléculas con velocidad  $v$  en el rango de 0 a  $v'$  se expresa en términos de la función  $I$  (véase el problema 14.28). Debido a la caída exponencial de  $G(v)$  con  $v$  creciente, sólo una pequeña fracción de moléculas tiene velocidades que exceden de manera considerable  $v_{\text{mp}}$ . Por ejemplo, la fracción de moléculas con velocidades que exceden  $3v_{\text{mp}}$  es 0.0004, sólo una molécula en  $10^{15}$  tiene una velocidad que excede  $6v_{\text{mp}}$ , y es virtualmente cierto que en un mol de gas ni una sola molécula tiene una velocidad que supera  $9v_{\text{mp}}$ .

La distribución de Maxwell puede reescribirse en términos de energía cinética traslacional  $\varepsilon_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv^2$ . Se tiene  $v = (2\varepsilon_{\text{tr}}/m)^{1/2}$  y  $dv = (1/2m)^{1/2}\varepsilon_{\text{tr}}^{-1/2}d\varepsilon_{\text{tr}}$ . Si una molécula tiene una velocidad entre  $v$  y  $v + dv$ , su energía traslacional está entre  $\frac{1}{2}mv^2$  y  $\frac{1}{2}m(v + dv)^2 = \frac{1}{2}m[v^2 + 2v dv + (dv)^2] = \frac{1}{2}mv^2 + mv dv$ ; es decir, su energía traslacional se encuentra entre  $\varepsilon_{\text{tr}}$  y  $\varepsilon_{\text{tr}} + d\varepsilon_{\text{tr}}$ , donde  $\varepsilon_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv^2$  y  $d\varepsilon_{\text{tr}} = mv dv$ . Al sustituir  $v$  y  $dv$  en (14.44) por sus equivalentes, se obtiene como la función de distribución para  $\varepsilon_{\text{tr}}$

$$\frac{dN_{\varepsilon_{\text{tr}}}}{N} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \varepsilon_{\text{tr}}^{1/2} e^{-\varepsilon_{\text{tr}}/kT} d\varepsilon_{\text{tr}} \quad (14.52)$$

donde  $dN_{\varepsilon_{\text{tr}}}$  es el número de moléculas con energía traslacional entre  $\varepsilon_{\text{tr}}$  y  $\varepsilon_{\text{tr}} + d\varepsilon_{\text{tr}}$ . En la figura 14.11 se grafica la función de distribución (14.52). Advierta la diferencia en la forma entre esta figura y la 14.6.

Previamente se encontró que la energía cinética traslacional promedio es la misma para todos los gases a la misma  $T$ . La ecuación (14.52), en la cual no está  $m$ , muestra que la función de distribución de  $\varepsilon_{\text{tr}}$  es la misma para todos los gases a la misma  $T$ .

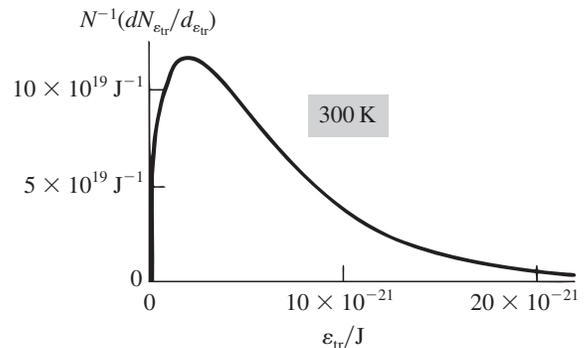


Figura 14.11

Función de distribución de la energía cinética a 300 K. Esta curva se aplica a cualquier gas.

## 14.6 COLISIONES CONTRA UNA PARED Y EFUSIÓN

Ahora se calculará la tasa de colisiones de las moléculas de un gas con una pared del recipiente. Sea  $dN_{\text{W}}$  el número de moléculas que golpean la pared W en la figura 14.2 durante el intervalo infinitesimal de tiempo  $dt$ . La tasa de colisiones  $dN_{\text{W}}/dt$  claramente es proporcional al área  $\mathcal{A}$  de la pared. ¿Qué propiedades moleculares del gas influyen en la frecuencia de colisiones con la pared? Sin duda, esta frecuencia será proporcional a la velocidad promedio de las moléculas y al número de moléculas por unidad de volumen,  $N/V$ . Así, se espera  $dN_{\text{W}}/dt = c\mathcal{A}\langle v \rangle N/V$ ,

donde  $c$  es una constante. Como verificación, observe que  $dN_W/dt$  tiene dimensiones de tiempo $^{-1}$  y  $\mathcal{A}\langle v\rangle N/V$  tiene también dimensiones de tiempo $^{-1}$ . Ahora se encontrará  $dN_W/dt$ .

Considere una molécula con componente  $y$  de velocidad en el intervalo  $v_y$  a  $v_y + dv_y$ . Para que esta molécula golpee la pared  $W$  en el intervalo  $dt$ ,  $a$  debe moverse a la izquierda (es decir, debe tener  $v_y > 0$ ) y  $b$  debe estar lo bastante cerca de  $W$  para llegar a ella en el tiempo  $dt$  o menos; la molécula viaja a una distancia  $v_y dt$  en la dirección  $y$  (la cual es perpendicular a la pared) en el tiempo  $dt$  y debe estar dentro de esta distancia de  $W$ .

El número de moléculas con componente de velocidad  $y$  en el intervalo  $v_y$  a  $v_y + dv_y$  es [ecuación (14.42)]  $dN_{v_y} = Ng(v_y)dv_y$ . Las moléculas están igualmente distribuidas a través del recipiente, por lo que la fracción de moléculas dentro de la distancia  $v_y dt$  de  $W$  es  $v_y dt/l_y$ . El producto  $dN_{v_y}(v_y dt/l_y)$  da el número de moléculas que tienen componente de velocidad  $y$  en el intervalo  $v_y$  a  $v_y + dv_y$  y están dentro de la distancia  $v_y dt$  de  $W$ . Este número es  $[Ng(v_y)v_y/l_y] dv_y dt$ . Al dividir entre el área  $l_x l_z$  de la pared, se obtiene el número de colisiones por unidad de área de  $W$  en el tiempo  $dt$  debido a moléculas con velocidad  $y$  entre  $v_y$  y  $v_y + dv_y$

$$(N/V)g(v_y)v_y dv_y dt \quad (14.53)$$

donde  $V = l_x l_y l_z$  es el volumen del recipiente. Para obtener el número total de colisiones con  $W$  en el tiempo  $dt$ , se suma (14.53) sobre todos los valores positivos de  $v_y$  y se multiplica por el área  $\mathcal{A}$  de  $W$ . [Una molécula con  $v_y < 0$  no satisface el requerimiento  $a$ ) y no puede golpear la pared en el tiempo  $dt$ . Por tanto, sólo se suman las  $v_y$  positivas.] La suma infinita de cantidades infinitesimales es la integral definida sobre  $v_y$  de 0 a  $\infty$ , y el número de moléculas que golpean  $W$  en el tiempo  $dt$  es

$$dN_W = \mathcal{A} \frac{N}{V} \left[ \int_0^{\infty} g(v_y)v_y dv_y \right] dt \quad (14.54)$$

El uso de (14.42) para  $g(v_y)$  y la integral 5 en la tabla 14.1 produce

$$\int_0^{\infty} g(v_y)v_y dv_y = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_y e^{-mv_y^2/2kT} dv_y = \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} = \frac{1}{4}\langle v \rangle$$

donde se usó (14.47) para  $\langle v \rangle$ . Además, como  $PV = nRT = (N/N_A)RT$ , el número de moléculas por volumen unitario es

$$N/V = PN_A/RT \quad (14.55)$$

La ecuación (14.54) se convierte en

$$\frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dN_W}{dt} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{PN_A}{RT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (14.56)$$

donde  $dN_W/dt$  es la frecuencia de colisiones moleculares con una pared de área  $\mathcal{A}$ .

### EJEMPLO 14.3 Frecuencia de colisiones con una pared

Calcule el número de colisiones con la pared por segundo por centímetro cuadrado en  $O_2$  a  $25^\circ C$  y 1.00 atm.

Con (14.48) para  $\langle v \rangle$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dN_W}{dt} &= \frac{1}{4} \frac{(1.00 \text{ atm})(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} 4.44 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1} \\ &= 2.7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (14.57)$$

#### Ejercicio

Para  $N_2$  a 350 K y 2.00 atm, encuentre el número de colisiones moleculares con la pared de un recipiente de 1.00 cm $^2$  de área que ocurren en 1.00 s. (Respuesta:  $5.4 \times 10^{23}$ .)

Suponga que hay un hoyo *diminuto* de área  $\mathcal{A}_{\text{hoyo}}$  en la pared y que fuera del recipiente hay vacío. [Si el hoyo no es diminuto, el gas se escaparía rápidamente, con lo que destruiría la distribución de velocidades maxwelliana con que se dedujo (14.56).] Las moléculas que golpean el hoyo escapan, y la velocidad de escape está dada por (14.56) como

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{PN_{\text{A}}\mathcal{A}_{\text{hoyo}}}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (14.58)$$

El signo menos está presente debido a que  $dN$ , el cambio infinitesimal en el número de moléculas en el recipiente, es negativo. El escape de un gas a través de un hoyo diminuto se denomina **efusión**. La tasa de efusión es proporcional a  $M^{-1/2}$  (*ley de efusión de Graham*). Las diferencias en la velocidad de efusión se pueden usar para separar especies isotópicas. Durante la Segunda Guerra Mundial se usó la efusión repetida de  $\text{UF}_6(g)$  para separar  $^{235}\text{UF}_6$  de  $^{238}\text{UF}_6$  y obtener el  $^{235}\text{U}$  fisionable para una bomba atómica.

Sea  $\lambda$  la distancia promedio que una molécula de gas recorre entre colisiones con otras moléculas de gas. Para aplicar (14.58), el diámetro del hoyo  $d_{\text{hoyo}}$  debe ser mucho menor que  $\lambda$ . De otro modo, las moléculas chocarían entre sí cerca del hoyo, con lo que desarrollarían un flujo colectivo a través de él, lo cual es una desviación de la distribución de Maxwell de la figura 14.5. Este flujo total surge porque el escape de moléculas a través del hoyo agota la región cerca del hoyo de moléculas de gas, lo que reduce la presión cerca del hoyo. Por tanto, las moléculas en la región del hoyo experimentan menos colisiones cerca del hoyo que lejos del mismo, y experimentan una fuerza neta hacia este último. (En la efusión no hay fuerza neta hacia el hoyo.) El flujo de gas o líquido debido a una diferencia de presión se denomina *flujo viscoso*, *flujo convectivo* o *flujo total* (véase la sección 15.3). La efusión es un ejemplo de *flujo de moléculas libres* (o *Knudsen*); en este caso,  $\lambda$  es tan grande que es posible ignorar las colisiones intermoleculares.

Otro requerimiento para la aplicabilidad de (14.58) es que la pared sea delgada. De otra forma, las moléculas de gas que escapan y chocan con los lados del hoyo se reflejan de regreso al recipiente.

En el método de Knudsen para determinar la presión de vapor de un sólido se mide la pérdida de peso debido a la efusión de vapor en equilibrio con el sólido en un recipiente con un hoyo diminuto. Como  $N/N_{\text{A}} = n = m/M$ , la ecuación (14.58) produce  $dm/dt = -P_{\text{pv}}\mathcal{A}_{\text{hoyo}}(M/2\pi RT)^{1/2}$ , donde  $m$  es la masa. Para permitir el hecho de que algunas de las moléculas que inciden sobre el hoyo se reflejen desde sus lados de vuelta al recipiente, se pone un factor  $k$  en esta ecuación para obtener

$$dm/dt = -kP_{\text{pv}}\mathcal{A}_{\text{hoyo}}(M/2\pi RT)^{1/2}$$

donde el *coeficiente de transmisión* (o *factor Clausing*)  $k$  es la fracción de moléculas que entran al hoyo y escapan del recipiente. Éste se sella con una placa de espesor conocido  $l$  que contiene un hoyo circular diminuto de diámetro conocido  $d_{\text{hoyo}}$ . Clausing empleó la teoría cinética de gases para derivar el resultado  $k = (1 + l/d_{\text{hoyo}})^{-1}$ . Como la presión de vapor  $P_{\text{pv}}$  es constante, se tiene  $dm/dt = \Delta m/\Delta t$ , y

$$P_{\text{pv}} = -\frac{\Delta m}{k\mathcal{A}_{\text{hoyo}}\Delta t} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (14.59)$$

La medición de  $\Delta m/\Delta t$  da la presión de vapor.

Los puntos de fusión de sales con cationes o aniones muy grandes pueden estar por debajo de la temperatura ambiente. Tales *líquidos iónicos a temperatura ambiente* (LITA) se estudian de manera amplia para usarse como solventes ecológicos en mezclas de reacciones. La presión de vapor a temperatura ambiente de LITA es inmensurablemente pequeña, lo que reduce el escape del solvente al ambiente. El método de Knudson se usa para medir la presión de vapor de algunos LITA en el intervalo de temperatura de 440 K a 500 K (problema 14.33).

## 14.7 COLISIONES MOLECULARES Y TRAYECTORIA LIBRE MEDIA

La teoría cinética permite calcular la frecuencia de colisiones intermoleculares. Se adoptó un modelo simplificado de una molécula como una esfera rígida o dura de diámetro  $d$ . Se consideró que no existían fuerzas intermoleculares salvo en el momento de la colisión, cuando

las moléculas rebotan cada una de manera similar a dos bolas de billar en una colisión. A altas presiones del gas, las fuerzas intermoleculares son sustanciales, y no se aplican las ecuaciones obtenidas en esa sección. Las colisiones intermoleculares son importantes en la cinética de reacciones, pues las moléculas deben colisionar entre sí para reaccionar. Las colisiones intermoleculares también sirven para mantener la distribución de velocidades de Maxwell.

La deducción rigurosa de la frecuencia de colisiones es complicada, por lo que esta sección proporciona sólo un tratamiento no riguroso. (La deducción completa se da en *Present*, sección 5-2.)

Se considerarán colisiones en un gas puro y también en una mezcla de dos gases  $b$  y  $c$ . Ya sea para el gas puro  $b$  o para la mezcla de  $b$  y  $c$ , sea  $z_b(b)$  el número de colisiones por unidad de tiempo que una molécula particular  $b$  tiene con otra molécula  $b$ , y sea  $Z_{bb}$  el número total de todas las colisiones  $b$ - $b$  por unidad de tiempo y por unidad de volumen del gas. Para una mezcla de  $b$  y  $c$ , sea  $z_b(c)$  el número de colisiones por unidad de tiempo que una molécula  $b$  tiene con moléculas  $c$ , y sea  $Z_{bc}$  el número total de colisiones  $b$ - $c$  por unidad de tiempo por unidad de volumen. Así,

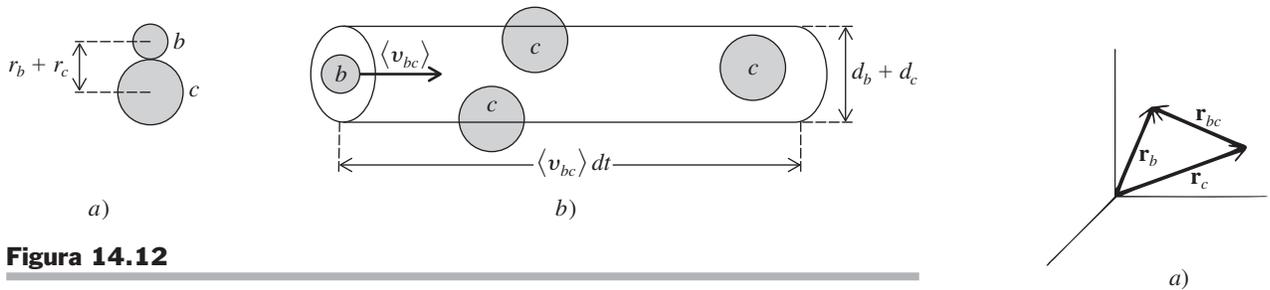
$$z_b(c) \equiv \text{frecuencia de colisiones para una molécula particular } b \text{ con moléculas } c$$

$$Z_{bc} \equiv \text{frecuencia de colisiones total } b\text{-}c \text{ por volumen unitario}$$

Sean  $N_b$  y  $N_c$  los números de moléculas  $b$  y  $c$  presentes.

Para calcular  $z_b(c)$ , se debe considerar que todas las moléculas están en reposo excepto una molécula particular  $b$ , la cual se mueve con velocidad constante  $\langle v_{bc} \rangle$ , donde  $\langle v_{bc} \rangle$  es la velocidad promedio de las moléculas  $b$  relativa a las moléculas  $c$  en el gas real con todas las moléculas en movimiento. Sean  $d_b$  y  $d_c$  los diámetros de las moléculas  $b$  y  $c$ , y sean  $r_b$  y  $r_c$  sus radios. La molécula  $b$  en movimiento chocará con una molécula  $c$  siempre que la distancia entre los centros del par esté dentro de  $\frac{1}{2}(d_b + d_c) = r_b + r_c$  [figura 14.12a]. Imagine un cilindro de radio  $r_b + r_c$  centrado en la molécula en movimiento  $b$  [figura 14.12b]. En el tiempo  $dt$ , la molécula en movimiento recorrerá una distancia  $\langle v_{bc} \rangle dt$  y barrerá un cilindro de volumen  $\pi(r_b + r_c)^2 \cdot \langle v_{bc} \rangle dt \equiv V_{\text{cil}}$ . La molécula  $b$  en movimiento chocará con todas las moléculas  $c$  cuyos centros se encuentren dentro de este cilindro. Como las moléculas  $c$  estacionarias están distribuidas de manera uniforme a través del volumen  $V$  del recipiente, el número de moléculas  $c$  con centros en el cilindro es  $(V_{\text{cil}}/V)N_c$ , y éste es el número de colisiones entre una molécula particular  $b$  y las moléculas  $c$  en el tiempo  $dt$ . El número de tales colisiones por unidad de tiempo es entonces  $z_b(c) = (V_{\text{cil}}/V)N_c/dt$ , y

$$z_b(c) = (N_c/V)\pi(r_b + r_c)^2\langle v_{bc} \rangle \quad (14.60)$$



**Figura 14.12**

Moléculas que chocan.

Para completar la deducción, se necesita  $\langle v_{bc} \rangle$ , la velocidad promedio de las moléculas  $b$  relativa a las moléculas  $c$ . La figura 14.13a) muestra los vectores de desplazamiento  $\mathbf{r}_b$  y  $\mathbf{r}_c$  de las moléculas  $b$  y  $c$  a partir del origen de coordenadas. La posición de  $b$  relativa a  $c$  se especifica por medio del vector  $\mathbf{r}_{bc}$ . Estos tres vectores forman un triángulo, y la regla usual de la suma de vectores da  $\mathbf{r}_c + \mathbf{r}_{bc} = \mathbf{r}_b$ , o  $\mathbf{r}_{bc} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_c$ . Diferenciando esta ecuación respecto a  $t$  y usando  $\mathbf{v} \equiv d\mathbf{r}/dt$  [ecuación (2.2)], se obtiene  $\mathbf{v}_{bc} = \mathbf{v}_b - \mathbf{v}_c$ . Esta ecuación muestra que los vectores  $\mathbf{v}_b$ ,  $\mathbf{v}_c$  y  $\mathbf{v}_{bc}$  forman un triángulo [figura 14.13b)].

En una colisión  $b$ - $c$ , las moléculas se aproximan entre sí con cualquier ángulo desde  $0$  a  $180^\circ$  [figura 14.14a)]. El ángulo de acercamiento promedio es  $90^\circ$ , por lo que al calcular  $\langle v_{bc} \rangle$  es

**Figura 14.13**

Vectores de desplazamiento molecular y vectores de velocidad.

necesario imaginar una colisión de  $90^\circ$  entre una molécula  $b$  con velocidad  $\langle v_b \rangle$  y una molécula  $c$  con velocidad  $\langle v_c \rangle$ , donde estas velocidades promedio están dadas por (14.47). El triángulo formado por el vector en la figura 14.13b) es un triángulo rectángulo para una colisión de  $90^\circ$  [figura 14.14b)], y el teorema de Pitágoras produce

$$\langle v_{bc} \rangle^2 = \langle v_b \rangle^2 + \langle v_c \rangle^2 = 8RT/\pi M_b + 8RT/\pi M_c$$

donde  $M_b$  y  $M_c$  son las masas molares de los gases  $b$  y  $c$ . La sustitución en (14.60) da

$$\begin{aligned} z_b(c) &= \pi(r_b + r_c)^2[\langle v_b \rangle^2 + \langle v_c \rangle^2]^{1/2}(N_c/V) \\ z_b(c) &= \pi(r_b + r_c)^2 \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right) \right]^{1/2} \frac{N_c}{V} \end{aligned} \quad (14.61)$$

Para determinar  $z_b(b)$ , se pone  $c = b$  en (14.61) y se obtiene

$$z_b(b) = 2^{1/2} \pi d_b^2 \langle v_b \rangle \frac{N_b}{V} = 2^{1/2} \pi d_b^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{1/2} \frac{P_b N_A}{RT} \quad (14.62)$$

donde se usó  $N_b/V = P_b N_A/RT$  [ecuación (14.55)]. La ecuación (14.61) es válida si  $b$  es un gas puro o un componente de una mezcla de gases ideales.

La frecuencia total de colisiones  $b$ - $c$  es igual a la frecuencia de colisiones  $z_b(c)$  de una molécula particular  $b$  con moléculas  $c$  multiplicada por el número de moléculas  $b$ . En consecuencia, la frecuencia de colisiones  $b$ - $c$  total por volumen unitario es  $Z_{bc} = N_b z_b(c)/V$ , y

$$Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2 \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right) \right]^{1/2} \left( \frac{N_b}{V} \right) \left( \frac{N_c}{V} \right) \quad (14.63)$$

Si se calculara la frecuencia total de colisiones  $b$ - $b$  multiplicando la frecuencia de colisiones  $b$ - $b$   $z_b(b)$  de una molécula  $b$  por el número de moléculas  $b$ , estaríamos contando dos veces cada colisión  $b$ - $b$ . Por ejemplo, la colisión entre las moléculas  $b_1$  y  $b_2$  se contaría una vez como una de las colisiones producidas por  $b_1$  y otra como una de las colisiones producidas por  $b_2$ . (Véase también el problema 14.38.) Por tanto, debe incluirse un factor de  $\frac{1}{2}$ , y la frecuencia total de colisiones  $b$ - $b$  por volumen unitario es  $Z_{bb} = \frac{1}{2} N_b z_b(b)/V$ , o

$$Z_{bb} = \frac{1}{2^{1/2}} \pi d_b^2 \langle v_b \rangle \left( \frac{N_b}{V} \right)^2 = \frac{1}{2^{1/2}} \pi d_b^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{1/2} \left( \frac{P_b N_A}{RT} \right)^2 \quad (14.64)$$

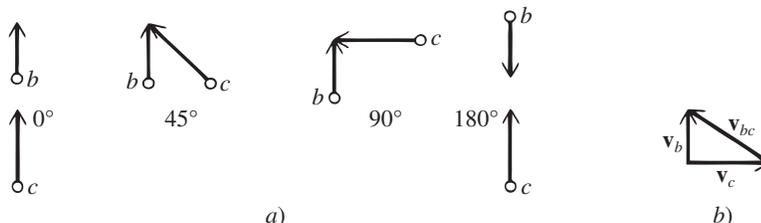


Figura 14.14

Moléculas que chocan.

### EJEMPLO 14.4 Frecuencia de colisiones intermoleculares

Para  $O_2$  a  $25^\circ C$  y 1.00 atm, estime  $z_b(b)$  y  $Z_{bb}$ . La distancia de enlace en  $O_2$  es  $1.2 \text{ \AA}$ .

La molécula de  $O_2$  no es sólida ni esférica, pero una estimación razonable del diámetro  $d$  en el modelo de esfera dura puede ser el doble de la longitud del enlace:  $d \approx 2.4 \text{ \AA}$ . Las ecuaciones (14.62) y (14.48) dan la frecuencia de colisiones de una molécula de  $O_2$  como

$$\begin{aligned} z_b(b) &\approx 2^{1/2} \pi (2.4 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (44\,400 \text{ cm/s}) \frac{(1.00 \text{ atm})(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} \\ z_b(b) &\approx 2.8 \times 10^9 \text{ collns./s} \quad \text{para } O_2 \text{ a } 25^\circ C \text{ y } 1 \text{ atm} \end{aligned} \quad (14.65)$$

Aunque las moléculas de gas están muy apartadas entre sí en comparación con el diámetro molecular, la gran velocidad molecular promedio causa que una molécula efectúe muchas colisiones por segundo. La sustitución en (14.64) da el número total de colisiones por segundo por centímetro cúbico de gas como

$$Z_{bb} \approx 3.4 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{para O}_2 \text{ a } 25^\circ\text{C y } 1 \text{ atm}$$

### Ejercicio

Verifique este resultado para  $Z_{bb}$ .

La **trayectoria libre media**  $\lambda$  (lamda) se define como la distancia promedio que una molécula recorre entre dos colisiones intermoleculares sucesivas. En una mezcla de gases  $b$  y  $c$ ,  $\lambda_b$  difiere de  $\lambda_c$ . Las moléculas de gas tienen una distribución de velocidades. (De manera más precisa, cada especie tiene su propia distribución.) La velocidad de una molécula  $b$  dada cambia muchas veces por segundo como resultado de colisiones intermoleculares. A lo largo de un tiempo  $t$ , la velocidad promedio de una molécula  $b$  dada es  $\langle v_b \rangle$ , la distancia que recorre es  $\langle v_b \rangle t$  y el número de colisiones que tiene es  $[z_b(b) + z_b(c)]t$ . Por tanto, la distancia promedio recorrida por una molécula  $b$  entre colisiones es  $\lambda_b = \langle v_b \rangle t / [z_b(b) + z_b(c)]t$ , y

$$\lambda_b = \langle v_b \rangle / [z_b(b) + z_b(c)] \quad (14.66)$$

donde  $\langle v_b \rangle$ ,  $z_b(b)$  y  $z_b(c)$  están dados por (14.47), (14.62) y (14.61). (Se hizo la suposición plausible de que la velocidad promedio en el tiempo de una molécula individual  $b$  es igual a la velocidad promedio de todas las moléculas  $b$  en el gas en un momento particular.)

En el gas puro  $b$  no hay colisiones  $b$ - $c$ ,  $z_b(c) = 0$  y

$$\lambda = \frac{\langle v_b \rangle}{z_b(b)} = \frac{1}{2^{1/2} \pi d^2 (N/V)} = \frac{1}{2^{1/2} \pi d^2} \frac{RT}{PN_A} \quad \text{gas puro} \quad (14.67)$$

Cuando  $P$  aumenta, disminuye la trayectoria libre media  $\lambda$  (figura 14.15), debido al aumento en la tasa de colisiones molecular  $z_b(b)$  [ecuación (14.62)].

Para el  $\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, el uso de (14.67), (14.65) y (14.48) da

$$\lambda = \frac{4.44 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}}{2.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1600 \text{ \AA} \quad \text{para O}_2 \text{ a } 25^\circ\text{C y } 1 \text{ atm}$$

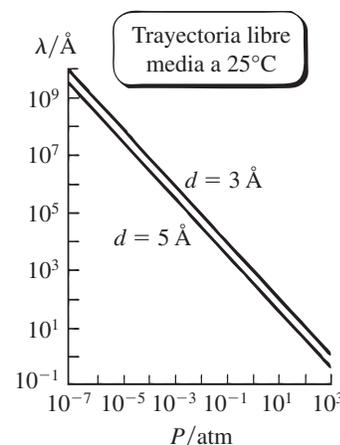
El tiempo promedio entre colisiones es  $\lambda/\langle v \rangle = 1/z_b(b)$ , el cual es igual a  $4 \times 10^{-10}$  s para  $\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.

Nótese que, a 1 atm y  $25^\circ\text{C}$ : *a*)  $\lambda$  es pequeña comparada con dimensiones macroscópicas (1 cm), por lo que las moléculas chocan entre sí mucho más a menudo que con las paredes del recipiente; *b*)  $\lambda$  es grande comparada con las dimensiones moleculares ( $10^{-8}$  cm), de modo que una molécula se mueve a una distancia de muchos diámetros moleculares antes de chocar con otra molécula; *c*)  $\lambda$  es grande comparada con la distancia promedio entre las moléculas de gas (alrededor de 35 Å; sección 2.11 y problema 2.55).

Un buen vacío es  $10^{-6}$  torr  $\approx 10^{-9}$  atm. Como  $\lambda$  es inversamente proporcional a  $P$ , la trayectoria libre media en  $\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $10^{-9}$  atm es  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm} \times 10^9 = 160 \text{ m} = 0.1 \text{ mi}$ , que es grande comparada con las dimensiones usuales del recipiente. En un buen vacío, las moléculas de gas chocan con mayor frecuencia con las paredes del recipiente que entre sí. A  $10^{-9}$  atm y  $25^\circ\text{C}$ , una molécula dada de  $\text{O}_2$  sólo tiene un promedio de 2.8 colisiones por segundo con otras moléculas de gas.

La trayectoria libre media desempeña un papel clave en las propiedades de transporte de los gases (capítulo 15), las cuales dependen de las colisiones moleculares.

La enorme frecuencia de colisiones intermoleculares en un gas a 1 atm plantea el siguiente punto. Las reacciones químicas entre gases proceden a menudo de manera muy lenta. La ecuación (14.65) muestra que si cada colisión  $b$ - $c$  en una mezcla de gases causa una reacción química, las reacciones de fase gaseosa a 1 atm estarían por encima de una fracción de un segundo,



**Figura 14.15**

Trayectoria libre media contra presión en un gas a  $25^\circ\text{C}$  para dos diámetros moleculares. Ambas escalas son logarítmicas.

lo cual es contrario a la experiencia. Suele ocurrir que sólo una pequeña fracción de colisiones resulta en reacción, pues las moléculas que colisionan deben de tener cierta energía mínima de movimiento relativo para reaccionar y deben tener la orientación correcta. Debido al descenso exponencial de la función de distribución  $G(v)$  con  $v$  alta, sólo una pequeña fracción de las moléculas puede tener suficiente energía para reaccionar.

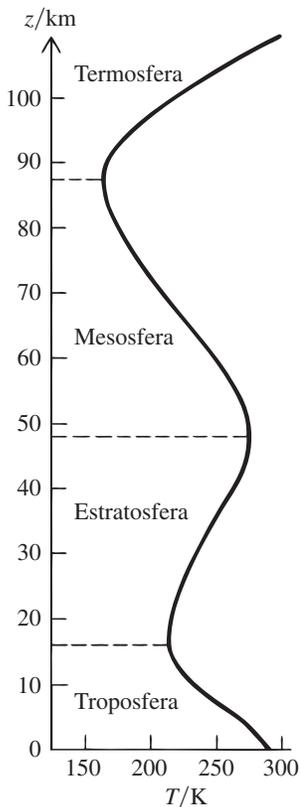
La dirección del movimiento de una molécula cambia en cada colisión, y la corta trayectoria libre media recorrida ( $\approx 10^{-5}$  cm) a 1 atm hace que la trayectoria molecular se asemeje a la figura 3.14 del movimiento browniano.

Al deducir (14.7) para la presión del gas, se ignoraron las colisiones intermoleculares y se supuso que una molécula dada cambia su valor de  $v_y$  sólo cuando colisiona con la pared W o la pared W' en la figura 14.2. En realidad (a menos que  $P$  sea extremadamente baja), una molécula colisiona muchísimas veces con otras moléculas de gas entre dos colisiones de pared sucesivas. Estas colisiones intermoleculares producen cambios aleatorios en  $v_y$  de la molécula  $i$  en la figura 14.2. Para una deducción rigurosa de (14.7) que considere colisiones, véase *Present*, pp. 18-19.

$dz$   $\left[ \begin{array}{l} \text{---} P + dP, z + dz \\ \text{---} P, z \end{array} \right.$

**Figura 14.16**

Capa de gas delgada en un campo gravitacional.



**Figura 14.17**

Temperatura atmosférica terrestre promedio contra altura durante junio en latitud 40°N. (Esta figura explica por qué las cimas de las montañas a menudo están cubiertas de nieve a lo largo del año.)

## 14.8 LA FÓRMULA BAROMÉTRICA

Para un gas ideal en el campo gravitacional terrestre, la presión del gas disminuye con el incremento de la altura. Considere una delgada capa de gas a una altura  $z$  sobre la superficie de la Tierra (figura 14.16). Considere también que la capa tiene espesor  $dz$ , masa  $dm$  y área transversal  $\mathcal{A}$ . La fuerza ascendente  $F_{\text{arriba}}$  en esta capa resulta de la presión  $P$  del gas justo abajo de la capa, y  $F_{\text{arriba}} = P\mathcal{A}$ . La fuerza descendente de la capa resulta de la fuerza gravitacional  $dm g$  [ecuación (2.6)] y la presión  $P + dP$  del gas justo arriba de la capa. ( $dP$  es negativo.) Así,  $F_{\text{abajo}} = g dm + (P + dP)\mathcal{A}$ . Como la capa está en equilibrio mecánico, estas fuerzas se balancean:  $P\mathcal{A} = (P + dP)\mathcal{A} + g dm$ , y

$$dP = -(g/\mathcal{A}) dm \quad (14.68)$$

La ley de gas ideal produce  $PV = P(\mathcal{A} dz) = (dm/M)RT$ , por lo que  $dm = (PM\mathcal{A}/RT) dz$ , y después de separar las variables  $P$  y  $z$  (14.68) se convierte en

$$dP/P = -(Mg/RT) dz \quad (14.69)$$

Sea  $P_0$  la presión a altura cero (la superficie terrestre) y  $P'$  la presión a la altura  $z'$ . La integración de (14.69) resulta en

$$\ln \frac{P'}{P_0} = - \int_0^{z'} \frac{Mg}{RT} dz \quad (14.70)$$

Como el espesor de la atmósfera de la Tierra es mucho menor que su radio, es posible ignorar la variación de la aceleración gravitacional  $g$  con la altura  $z$ . La temperatura de la atmósfera cambia de manera sustancial cuando cambia  $z$  (figura 14.17), pero se puede hacer la burda aproximación de suponer una atmósfera isotérmica. Si se ignora la dependencia de  $z$  con  $g$  y  $T$ ,  $Mg/RT$  se saca de la integral en (14.70) para dar  $\ln(P'/P_0) = -Mgz'/RT$ ; se eliminan las primas y se tiene

$$P = P_0 e^{-Mgz/RT} \quad g, T \text{ constante} \quad (14.71)$$

La fuerza gravitacional sobre las moléculas aumenta la concentración de moléculas en los niveles inferiores, y la presión y densidad del gas (que es proporcional a  $P$ ) disminuyen de modo exponencial con el aumento de la altura.

Una forma un poco más general de (14.71) es  $P_2/P_1 = e^{-Mg(z_2-z_1)/RT}$ , donde  $P_2$  y  $P_1$  son las presiones a alturas  $z_2$  y  $z_1$ . Cuando  $Mg(z_2 - z_1)/RT$  es igual a 1,  $P_2$  es  $1/e \approx 1/2.7$  de  $P_1$ . Para aire con  $M = 29$  g/mol y  $T = 250$  K, la ecuación  $Mg \Delta z/RT = 1$  da  $\Delta z = 7.3$  km. Por cada incremento en altitud de 7.3 km (4.5 mi), la presión atmosférica desciende alrededor de  $1/2.7$  del valor precedente. Debido a la disminución exponencial de la densidad con la altura, más de 99% de la masa de la atmósfera terrestre yace por debajo de una altura de 35 km.

En una mezcla de gases ideales, cada gas  $i$  tiene su propia masa molar  $M_i$ . Se puede demostrar (véanse el problema 14.58 y *Guggenheim*, sección 9.08) que una ecuación como (14.71) se aplica a cada gas de manera independiente, y  $P_i = P_{i,0} e^{-M_i g z/RT}$ , donde  $P_i$  y  $P_{i,0}$  son las presiones

parciales del gas  $i$  a las alturas  $z$  y 0. Cuanto mayor sea  $M_i$ , tanto más rápido disminuirá  $P_i$  con la altura. Sin embargo, las corrientes de convección, la turbulencia y otros fenómenos mantienen a los gases muy bien mezclados en la atmósfera inferior y media de la Tierra, y la masa molar promedio del aire permanece en esencia constante a 29 g/mol (problema 12.24) hasta 90 km. Arriba de 90 km aumentan las fracciones molares de los gases más ligeros, y más allá de 800 km, las especies predominantes son H, H<sub>2</sub> y He.

Debido a la dependencia de  $T$  respecto de  $z$ , la ecuación (14.71) es sólo una aproximación burda de las presiones atmosféricas reales. En la figura 14.18 se grafican las presiones atmosféricas observadas  $P_{\text{obs}}$  y las presiones calculadas  $P_{\text{calc}}$  a partir de (14.71) con una temperatura promedio  $T = 250$  K (figura 14.17),  $M = 29$  g/mol,  $g = 9.81$  m/s<sup>2</sup> y  $P_0 = 1\,013$  mbar [ecuaciones (1.10) y (1.11)].

### EJEMPLO 14.5 Cambio de la presión del gas con la altura

Un recipiente de O<sub>2</sub> a 1.00 bar y 25°C tiene 100 cm de altura y está al nivel del mar. Calcule la diferencia en la presión entre el gas en el fondo del recipiente y el gas en su parte superior.

De acuerdo con (14.71),  $P_{\text{arriba}} = P_{\text{fondo}} e^{-Mgz/RT}$ , y por tanto  $P_{\text{fondo}} - P_{\text{arriba}} = P_{\text{fondo}}(1 - e^{-Mgz/RT})$ . Se tiene

$$\frac{Mgz}{RT} = \frac{(0.0320 \text{ kg mol}^{-1})(9.81 \text{ m s}^{-2})(1.00 \text{ m})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} = 0.000127$$

$$P_{\text{fondo}} - P_{\text{arriba}} = (1.00 \text{ bar})(1 - e^{-0.000127}) = 0.000127 \text{ bar} = 0.095 \text{ torr}$$

#### Ejercicio

Si la presión del aire en el piso superior de un edificio, en el que cada piso es 10 pies más alto que el precedente, es 4.0 torr menor que la presión del aire en el piso de abajo, ¿cuántos pisos tiene el edificio? Haga suposiciones razonables. (Respuesta: 16.)

## 14.9 LEY DE DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

Como  $P = NRT/N_A V$ , el cociente  $P/P_0$  en la ecuación barométrica (14.71) es igual a  $N(z)/N(0)$ , donde  $N(z)$  y  $N(0)$  son los números de moléculas en las capas delgadas de igual volumen a alturas  $z$  y 0. Asimismo,  $Mgz/RT = N_A mgz/N_A kT = mgz/kT$ , donde  $m$  es la masa de una molécula. La cantidad  $mgz$  es igual a  $\varepsilon_p(z) - \varepsilon_p(0) \equiv \Delta\varepsilon_p$ , donde  $\varepsilon_p(z)$  y  $\varepsilon_p(0)$  son las energías potenciales de las moléculas a las alturas  $z$  y 0 [véase la ecuación (2.22)]. Por tanto, (14.71) puede escribirse como

$$N(z)/N(0) = e^{-[\varepsilon_p(z) - \varepsilon_p(0)]/kT} = e^{-\Delta\varepsilon_p/kT} \quad (14.72)$$

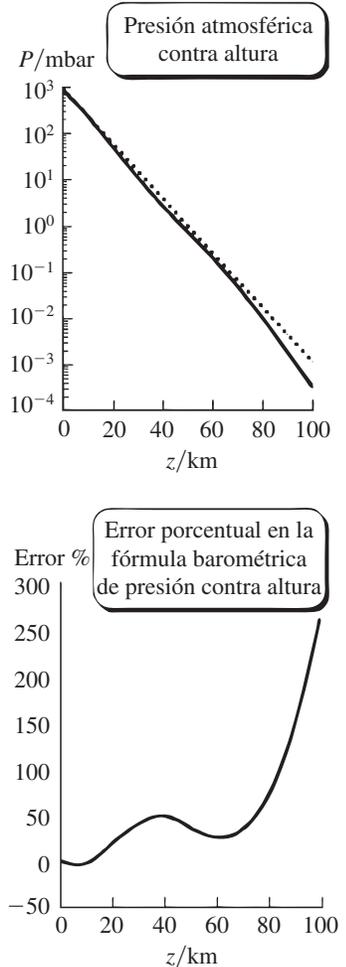
La ley de distribución de  $v_x$  (14.42) se lee  $dN_{v_x}/N = Ae^{-\varepsilon_v/kT} dv_x$ , donde  $\varepsilon_v = \frac{1}{2}mv_x^2$ . Sean  $dN_1$  y  $dN_2$  los números de moléculas cuyos valores  $v_x$  se encuentran en los intervalos  $v_{x,1}$  a  $v_{x,1} + dv_x$  y  $v_{x,2}$  a  $v_{x,2} + dv_x$ , respectivamente. Entonces,

$$dN_2/dN_1 = e^{-(\varepsilon_{v,2} - \varepsilon_{v,1})/kT} = e^{-\Delta\varepsilon_v/kT} \quad (14.73)$$

Las ecuaciones (14.72) y (14.73) son casos especiales de la más general **ley de distribución de Boltzmann**:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} \quad \text{donde } \Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (14.74)^*$$

En esta ecuación,  $N_1$  es el número de moléculas en el estado 1 y  $\varepsilon_1$  es la energía del estado 1;  $N_2$  es el número de moléculas en el estado 2. El **estado** de una partícula se define en mecánica clásica al especificar su posición y velocidad dentro de intervalos infinitesimales. La ecuación (14.74) es un resultado de mecánica estadística para un sistema en equilibrio térmico. Si  $\varepsilon_2$  es mayor que  $\varepsilon_1$ , entonces  $\Delta\varepsilon$  es positivo y (14.74) indica que  $N_2$  es menor que  $N_1$ . *El número de moléculas en un estado disminuye con el aumento de energía de dicho estado.*



**Figura 14.18**

La línea continua en la gráfica superior muestra la presión contra la altura en la atmósfera terrestre. La línea discontinua grafica la fórmula barométrica (14.71). La gráfica inferior representa el error porcentual de la fórmula barométrica contra la altura.

Tal vez dé la impresión de que el factor  $v^2$  en la distribución de velocidades de Maxwell, ecuación (14.44), contradice la distribución de Boltzmann (14.74), pero no es así.  $N_1$  en (14.74) es el número de moléculas en un estado dado, y muchos estados diferentes pueden tener la misma energía. Así, las moléculas que tengan la misma rapidez pero diferentes velocidades están en diferentes estados, aunque tienen la misma energía traslacional. Los vectores de velocidad para tales moléculas apuntan en direcciones diferentes, pero tienen las mismas longitudes, y todas sus puntas se encuentran en el delgado cascarón esférico de la figura 14.4. El factor  $4\pi v^2$  en (14.44) proviene de moléculas con la misma rapidez  $v$  pero diferentes velocidades  $\mathbf{v}$ . El uso de la función de distribución de velocidad de las ecuaciones (14.29) y (14.43) para  $dN_{v_x, v_y, v_z}/N$  da un resultado como (14.73), en concordancia con la ley de distribución de Boltzmann.

## 14.10 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES IDEALES POLIATÓMICOS

En la sección 14.3 se demostró, con la teoría cinética, que  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$  en un gas monoatómico ideal. ¿Qué sucede con los gases poliatómicos? La energía térmica agregada a un gas de moléculas poliatómicas aparece como energía rotacional y vibracional (así como traslacional) de las moléculas del gas (sección 2.11), por lo que la capacidad calorífica molar  $C_{V,m} = (\partial U_m / \partial T)_V$  de un gas poliatómico excede la de un gas monoatómico. También hay energía electrónica molecular, pero ésta no se excita salvo a temperaturas muy altas, por lo común  $10^4$  K. Esta sección describe el tratamiento mecánico-clásico, basado en la teoría cinética, de las contribuciones de la vibración y rotación moleculares a  $U_m$  y  $C_{V,m}$ .

La energía de una molécula monoatómica en un gas ideal es

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \varepsilon_{el} = p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m + \varepsilon_{el} \quad (14.75)$$

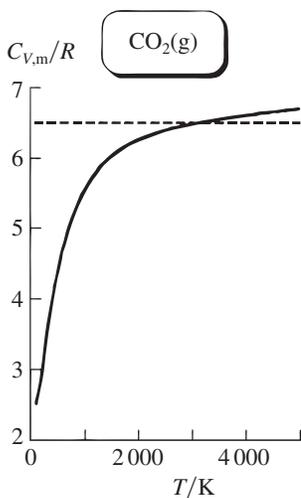
donde los componentes del momento son  $p_x \equiv mv_x$ ,  $p_y \equiv mv_y$ ,  $p_z \equiv mv_z$ , y donde  $\varepsilon_{el}$  es la energía electrónica.

La energía molar interna  $U_m$  de un gas es la suma de las energías de las moléculas individuales, y por ello es igual a la constante de Avogadro  $N_A$  multiplicada por la energía molecular promedio:  $U_m = N_A \langle \varepsilon \rangle$ . De acuerdo con la ecuación (14.37), se tiene  $\langle v_x^2 \rangle = kT/m$  y  $\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$ . Por mol de gas, se tiene  $N_A \langle \frac{1}{2}mv_x^2 \rangle = \frac{1}{2}N_A kT = \frac{1}{2}RT$  como la contribución del movimiento traslacional en la dirección  $x$  a la energía molar interna  $U_m$ . Como  $C_{V,m} = \partial U_m / \partial T$ , se obtiene una contribución de  $\frac{1}{2}R$  a  $C_{V,m}$  debido a la energía traslacional molecular en la dirección  $x$  y una contribución total de  $\frac{3}{2}R$  a  $C_{V,m}$  debido a las energías traslacionales  $x$ ,  $y$  y  $z$ , como se señaló en la ecuación (14.18).

En una molécula poliatómica, la energía traslacional es la misma que en (14.75), y de ese modo contribuye con  $\frac{3}{2}R$  a  $C_{V,m}$  de un gas de moléculas poliatómicas, lo mismo que para un gas de moléculas monoatómicas. Sin embargo, las moléculas poliatómicas también tienen energía rotacional y vibracional. Las expresiones de la mecánica clásica para la energía rotacional y la energía vibracional moleculares resultan ser sumas de términos que son cada uno proporcionales al cuadrado de un momento o al cuadrado de una coordenada; se dice que estos términos son *cuadráticos* en el momento o coordenada. Con la ley de distribución de Boltzmann (14.74) se demuestra que  $\langle cw^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$ , donde  $c$  es una constante y  $w$  es un momento o una coordenada (problema 14.49). Así, la mecánica estadística clásica predice que: cada término en la expresión para la energía molecular que es cuadrático en momento o en coordenada contribuirá con  $\frac{1}{2}RT$  a  $U_m$  y con  $\frac{1}{2}R$  a  $C_{V,m}$ . Éste es el *principio de equipartición de la energía*.

La energía molecular es la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica:  $\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el}$ . La energía traslacional está dada por (14.75) como  $\varepsilon_{tr} = p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m$ . Como  $\varepsilon_{tr}$  tiene tres términos, cada uno cuadrático en el momento, el principio de equipartición de la energía afirma que  $\varepsilon_{tr}$  contribuye  $3 \times \frac{1}{2}R = \frac{3}{2}R$  a  $C_{V,m}$ . Este resultado concuerda con datos de gases monoatómicos.

En moléculas lineales (por ejemplo,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ), la expresión de la mecánica clásica para  $\varepsilon_{rot}$  tiene dos términos cuadráticos, y la de  $\varepsilon_{vib}$  tiene  $2(3N - 5)$  términos cuadráticos, donde  $N$  es el número de átomos en la molécula. En moléculas no lineales (por ejemplo,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ),  $\varepsilon_{rot}$  tiene tres términos cuadráticos y  $\varepsilon_{vib}$  tiene  $2(3N - 6)$  términos cuadráticos. Una molécula lineal tiene entonces  $3 + 2 + 2(3N - 5) = 6N - 5$  términos cuadráticos en  $\varepsilon$ , y se predice que  $C_{V,m}$



**Figura 14.19**

$C_V$  molar de  $CO_2(g)$  a 1 atm graficada contra  $T$ . El valor del teorema de la equipartición es  $C_{V,m} = 6.5R$ .

será  $(3N - 2.5)R$  para un gas ideal de moléculas lineales, suponiendo que  $T$  no es lo bastante alta para excitar la energía electrónica. Una molécula no lineal tiene  $3 + 3 + 2(3N - 6) = 6N - 6$  términos cuadráticos en  $\varepsilon$ , y se predice que  $C_{V,m}$  será  $(3N - 3)R$  para un gas ideal de moléculas no lineales, salvo en una  $T$  en extremo elevada. Deben aplicarse estos valores a todas las temperaturas por debajo, digamos, de  $10^4$  K.

Para el  $\text{CO}_2$  considerado como gas ideal, el teorema de la equipartición de la energía predice  $C_{V,m} = [3(3) - 2.5]R = 6.5R$ , independiente de  $T$ . Los valores experimentales de  $C_{V,m}$  para  $\text{CO}_2$  a bajas presiones se grafican en la figura 14.19, y difieren de la predicción de la equipartición. Hay diferencias similares entre los valores experimentales de  $C_{V,m}$  y los predichos por el teorema de la equipartición en otros gases poliatómicos. En general,  $C_{V,m}$  aumenta con  $T$  y alcanza el valor de la equipartición sólo a  $T$  altas. Los datos muestran que el teorema de la equipartición es *falso*. El principio de la equipartición falla porque usa la expresión de la mecánica clásica para la energía molecular, en tanto que las vibraciones y rotaciones moleculares obedecen a la mecánica cuántica, no a la mecánica clásica. Excepto en temperaturas extraordinariamente bajas, el tratamiento de la mecánica clásica de la energía traslacional molecular es una aproximación muy exacta y los movimientos traslacionales contribuyen con  $\frac{3}{2}R$  al  $C_{V,m}$  de un gas.

## 14.11 RESUMEN

Se encontró una expresión para la presión ejercida por un gas ideal considerando el impacto de moléculas sobre las paredes del recipiente. La comparación de esta expresión con  $PV = nRT$  mostró que la energía traslacional molecular total en el gas es  $\varepsilon_{tr} = \frac{3}{2}nRT$ . Se concluye que la energía traslacional promedio por molécula de gas es  $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$ . El uso de  $\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2}mv^2$  da la velocidad cuadrática media molecular como  $v_{cm} = (3RT/M)^{1/2}$ .

A partir de la suposición de que la distribución de velocidades es independiente de la dirección, y de que los valores de  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  de una molécula son estadísticamente independientes entre sí, se obtuvieron las leyes de distribución de Maxwell para la velocidad  $v$  y las componentes de velocidad  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  de las moléculas de gas (figuras 14.5 y 14.6). La fracción de moléculas con componente  $x$  de velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$  es  $dN_{v_x}/N = g(v_x) dv_x$ , donde  $g(v_x) = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-\frac{1}{2}mv_x^2/kT)$ . La fracción de moléculas con velocidad entre  $v$  y  $v + dv$  es  $dN_v/N = G(v) dv$ , donde  $G(v) = 4\pi v^2 g(v_x)g(v_y)g(v_z)$  y está dada por (14.44). El uso de  $G(v)$  permite calcular el valor promedio de cualquier función de  $v$  como  $\langle f(v) \rangle = \int_0^\infty f(v)G(v)dv$ . Por ejemplo, se observó que  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ .

La frecuencia de colisiones de moléculas de gas con una pared y la velocidad de efusión a través de un hoyo diminuto están dadas por las ecuaciones (14.56) y (14.58). Se encontraron expresiones para la frecuencia de colisión  $z_b(c)$  de una sola molécula  $b$  con las moléculas  $c$  y para la frecuencia de colisiones total  $b-c$  por unidad de volumen,  $Z_{bc}$ . La trayectoria libre media  $\lambda$  es la distancia promedio que recorre una molécula entre colisiones sucesivas y está dada por (14.67).

La distribución de moléculas entre sus estados posibles está dada por la ley de distribución de Boltzmann  $N_2/N_1 = e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}$  [ecuación (14.74)].

El teorema de equipartición clásico para las capacidades caloríficas de gases poliatómicos predice resultados incorrectos.

Algunos tipos importantes de cálculos vistos en este capítulo son:

- Cálculo de la energía traslacional molecular promedio  $\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT$ .
- Cálculo de la capacidad calorífica de un gas monoatómico ideal,  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ .
- Cálculo de la velocidad cuadrática media de moléculas de gas,  $v_{cm} = (3RT/M)^{1/2}$ .
- Uso de la función de distribución  $G(v)$  para calcular la probabilidad  $G(v) dv$  de que una molécula de gas tenga su velocidad entre  $v$  y  $v + dv$ .
- Uso de las funciones de distribución  $G(v)$  y  $g(v_x)$  para calcular valores promedio de funciones de  $v$  o  $v_x$  a partir de  $\langle f(v) \rangle = \int_0^\infty f(v)G(v) dv$  o  $\langle f(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^\infty f(v_x)g(v_x) dv_x$ .
- Evaluación de integrales de la teoría cinética de la forma  $\int_{-\infty}^\infty x^m e^{-ax^2} dx$  con las integrales de la tabla 14.1.
- Cálculo de la frecuencia de colisiones contra una pared mediante (14.56).
- Cálculo de la velocidad de escape a través de un hoyo y de la presión de vapor de un sólido mediante (14.58) y (14.59).
- Cálculo de la frecuencia de colisiones individuales  $z_b(c)$  y de la frecuencia de colisiones totales por volumen unitario,  $Z_{bc}$ , con (14.61) y (14.63).
- Cálculo de la trayectoria libre media (14.67).
- Cálculo de las presiones en una atmósfera isotérmica con  $P = P_0 e^{-Mgz/RT}$ .
- Cálculo de los valores de  $C_{V,m}$  de gases a altas temperaturas mediante el teorema de equipartición.

## PROBLEMAS

## Sección 14.2

**14.1** ¿Verdadero o falso? a) La velocidad  $v$  de una molécula nunca es negativa. b) El componente de velocidad  $v_x$  de una molécula nunca es negativo.

## Sección 14.3

**14.2** ¿Verdadero o falso? a)  $C_{p,m,500}$  es la misma para He(g) y Ne(g). b)  $v_{cm}$  a 400 K y 1 bar es la misma para He(g) y Ne(g). c)  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  es la misma para N<sub>2</sub>(g) y He(g) a 300 K y 1 bar. d) A 300 K y 1 bar,  $v_{cm}$  es mayor en He(g) que en Ne(g).

**14.3** Calcule la energía traslacional molecular total a 25°C y 1.0 atm para a) 1.00 mol de O<sub>2</sub>, b) 1.00 mol de CO<sub>2</sub> y c) 470 mg de CH<sub>4</sub>.

**14.4** Calcule la energía traslacional promedio de una molécula a 298°C y 1 bar para a) O<sub>2</sub> y b) CO<sub>2</sub>.

**14.5** Calcule  $\langle \epsilon_{tr}(100^\circ\text{C}) \rangle / \langle \epsilon_{tr}(0^\circ\text{C}) \rangle$  para un gas ideal.

**14.6** Calcule  $v_{cm}(\text{Ne})/v_{cm}(\text{He})$  a 0°C.

**14.7** ¿A qué temperatura las moléculas de H<sub>2</sub> tendrán la misma velocidad cuadrática media que la de las moléculas de O<sub>2</sub> a 20°C? Resuelva este problema sin calcular  $v_{cm}$  del O<sub>2</sub>.

**14.8** Calcule la energía cinética traslacional total de moléculas de aire en un cuarto vacío de 5.0 m × 6.0 m × 3.0 m a 20°C y 1.00 atm. Repita el cálculo con 40°C y 1.00 atm.

## Sección 14.4

**14.9** a) Dé el intervalo de  $v$ . b) Dé el intervalo de  $v_x$ . c) Sin hacer ningún cálculo, proporcione el valor de  $\langle v_y \rangle$  en O<sub>2</sub>(g) a 298 K y 1 bar. d) Para la fórmula  $dN_v/N = G(v) dv$ , explique lo que es  $dN_v$ .

**14.10** ¿Verdadero o falso? a) A 300 K y 1 bar,  $v_{x,mp}$  es la misma en He(g) y N<sub>2</sub>(g). b) A 300 K y 1 bar,  $v_{mp}$  es la misma en He(g) y N<sub>2</sub>(g). c) A 300 K y 1 bar,  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$  es la misma en He(g) y N<sub>2</sub>(g). d) La función de distribución  $G(v)$  es adimensional.

**14.11** Para 1.00 mol de O<sub>2</sub> a 300 K y 1.00 atm, calcule a) el número de moléculas cuya velocidad se encuentra en el intervalo 500.000 a 500.001 m/s (debido a que este intervalo de velocidades es muy pequeño, la función de distribución cambia sólo de modo muy ligero en este intervalo, y puede considerarse infinitesimal; b) el número de moléculas con  $v_z$  en el intervalo 150.000 a 150.001 m/s; y c) el número de moléculas que de manera simultánea tienen  $v_z$  en el intervalo 150.000 a 150.001 m/s y tienen  $v_x$  en el intervalo 150.000 a 150.001 m/s.

**14.12** Para CH<sub>4</sub>(g) a 300 K y 1 bar, calcule la probabilidad de que una molécula escogida al azar tenga su velocidad en el intervalo 400.000 a 400.001 m/s. Este intervalo es lo suficientemente pequeño para considerarse infinitesimal.

**14.13** Con la figura 14.6 estime el número de moléculas cuya velocidad se encuentre en el intervalo 500.0000 a 500.0002 m/s para 1.00 mol de N<sub>2</sub>(g) a a) 300 K y b) 1 000 K.

**14.14** a) Muestre que si  $v_2$  es lo suficientemente cercano a  $v_1$  para que  $G(v)$  se considere en esencia constante en el intervalo de  $v_1$  a  $v_2$ ,

entonces la ecuación (14.24) da  $\text{Pr}(v_1 \leq v \leq v_2) \approx G(v)(v_2 - v_1)$ . b) Calcule el cambio porcentual en  $G(v)$  sobre el intervalo de velocidades del ejemplo de la sección 14.4.

**14.15** a) Para O<sub>2</sub> a 25°C y 1 atm, calcule el cociente de la probabilidad de que una molécula tenga su velocidad en un intervalo infinitesimal  $dv$  localizado a 500 m/s entre la probabilidad de que su velocidad se encuentre en un intervalo infinitesimal  $dv$  a 1 500 m/s. b) ¿A qué temperatura O<sub>2</sub>(g) tiene  $G(v)$  a  $v = 500$  m/s igual a  $G(v)$  a  $v = 1 500$  m/s?

**14.16** a) Verifique la ecuación (14.41) para el promedio de una suma. b) Muestre que  $\langle cf(w) \rangle = c \langle f(w) \rangle$ , donde  $c$  es una constante.

**14.17** En el mundo mítico de Tierraplana, todo es bidimensional. Encuentre la expresión para la probabilidad de que una molécula en un gas ideal bidimensional tenga su velocidad en el intervalo  $v$  a  $v + dv$ .

**14.18** a) Explique, con la figura 14.5, por qué  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$ . Ésta es la integral 1 en la tabla 14.1 con  $n = 0$ , y un argumento similar muestra la validez de la integral 1. b) Trace la función  $xe^{-ax^2}$  y explique por qué  $\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-ax^2} dx = 0$ . Un argumento similar muestra la validez de la integral 4.

**14.19** a) Obtenga la integral 5 de la tabla 14.1 cambiando a una nueva variable. b) La integral definida 5 en la tabla 14.1 es una función del parámetro  $a$ , el cual ocurre en el integrando. Para una integral de este tipo, es posible demostrar que (véase Sokolnikoff y Redheffer, p. 348)

$$\frac{\partial}{\partial a} \int_c^d f(x, a) dx = \int_c^d \frac{\partial f(x, a)}{\partial a} dx$$

Diferencie la integral 5 respecto de  $a$  para mostrar que  $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = 1/2a^2$ . c) Encuentre  $\int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2} dx$ . Repitiendo la diferenciación da la integral 6.

## Sección 14.5

**14.20** Para CO<sub>2</sub> a 500 K, calcule a)  $v_{cm}$ , b)  $\langle v \rangle$  y c)  $v_{mp}$ .

**14.21** Muestre que  $v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$ .

**14.22** Con la distribución de Maxwell verifique que  $\langle v^2 \rangle = 3RT/M$ .

**14.23** Con la función de distribución de  $v$  determine  $\langle v^3 \rangle$  para moléculas de gas ideal. ¿Es igual  $\langle v^3 \rangle$  a  $\langle v \rangle \langle v^2 \rangle$ ?

**14.24** a) Encuentre  $\langle v_x \rangle$  para moléculas de gas ideal. Dé una explicación física del resultado. b)  $\langle v_x^2 \rangle$  está dada por (14.37). Explique por qué  $\langle v_x \rangle^2 \neq \langle v_x^2 \rangle$ . c) Encuentre  $v_{x,cm}$ . d) ¿Qué es  $v_{x,mp}$ ?

**14.25** Encuentre  $\langle v_x^4 \rangle$  para moléculas de gas ideal.

**14.26** Determine la energía traslacional molecular más probable  $\epsilon_{tr,mp}$  para un gas ideal. Compare con  $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ .

**14.27** a) Muestre que  $(2\pi)^{1/2} I(u) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n u^{2n+1} / [(2n+1) 2^n n!] = u - u^3/6 + u^5/40 - u^7/336 + \dots$ , donde  $I(u)$  se define por medio de (14.51). (Sugerencia: Emplee (8.37) con  $x = -s^2/2$ .) b) Con la serie verifique que  $I(0.30) = 0.118$ . c) Si cuenta usted con una calculadora que realiza integración numérica, empléela para determinar  $I(0.30)$ .

**14.28** a) Mediante integración por partes demuestre que la fracción de moléculas cuya velocidad está en el intervalo 0 a  $v'$  es

$$2I(2^{1/2}v'/v_{mp}) - 2(v'/v_{mp})\pi^{-1/2}e^{-(v'/v_{mp})^2}$$

donde la función  $I$  se define mediante (14.51). b) Consulte la figura 14.10 para encontrar la fracción de moléculas cuya velocidad excede  $4.243v_{mp}$ .

**14.29** Se tomó el intervalo de  $v$  como 0 a  $\infty$ . a) Explique por qué esto es incorrecto y proporcione el intervalo correcto de  $v$ . b) Explique por qué el error al tomar el intervalo como 0 a  $\infty$  es totalmente insignificante.

## Sección 14.6

**14.30** Encuentre la fórmula molecular de un gas hidrocarburo que realiza efusión 0.872 veces tan rápido como el  $O_2$  a través de un hoyo pequeño, con temperaturas y presiones iguales.

**14.31** Un recipiente que contiene escandio sólido en equilibrio con su vapor a 1 690 K muestra una pérdida de peso de 10.5 mg en 49.5 min a través de un hoyo circular de 0.1763 cm de diámetro. La longitud del hoyo es mucho menor que su diámetro. a) Encuentre la presión de vapor del Sc a 1 690 K en torr. b) ¿Es  $\lambda \gg d_{hoyo}$ ? [Véase la ecuación (14.67).]

**14.32** La presión de vapor del buckminsterfullereno,  $C_{60}(s)$ , se midió mediante el método de Knudsen usando una celda con un hoyo de 0.66 mm de diámetro y 0.13 mm de espesor. Una muestra de 60 mg mostró una pérdida de peso de 0.285 mg después de 500 s a 550°C. A 600°C, la pérdida de peso fue de 1.250 mg después de 500 s. (Estos diminutos cambios de peso se miden con una electrobáscula.) a) Encuentre la presión de vapor de  $C_{60}$  en cada una de estas temperaturas. b) Determine la entalpía de vaporización en este intervalo de temperatura.

**14.33** Se midió la presión de vapor del LITA 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida,  $[C_2H_5N_2C_3H_3CH_3] [(CF_3SO_2)_2N]$  (punto de fusión  $-3^\circ C$ ), mediante el método de Knudsen con una celda cilíndrica de diámetro interno de 10.0 mm cubierta con una placa con un hoyo de 3.1 mm de diámetro y espesor del hoyo de 2.1 mm [D. H. Zaitsau *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7303 (2006)]. a) En 464.98 K, la muestra perdió 4.07 mg después de 7 250 s. En 484.16 K, la muestra perdió 7.32 mg después de 4 005 s. Calcule la presión de vapor en cada una de estas temperaturas. b) Encuentre la entalpía de vaporización en este intervalo de temperatura. c) Debido al tamaño no tan diminuto del hoyo en este experimento, la presión del gas cerca del hoyo es menor que la presión de vapor de equilibrio y el sistema está en un estado estable, más que en equilibrio. Para corregir esto, el lado derecho de la ecuación (14.59) se multiplica por el factor  $(1 + k\mathcal{A}_{hoyo}/\mathcal{A}_{muestra})$ , donde  $\mathcal{A}_{muestra}$  es el área de la superficie de la muestra de líquido y es igual al área de la sección transversal de la celda. Calcule de nuevo las presiones de vapor con esta corrección. d) Cinco valores medidos de  $P_{pv}$  de este compuesto en el intervalo de temperatura de 440 K a 485 K se ajustaron con la ecuación  $\ln(P/Pa) = A - B(T/K)^{-1}$ , con  $A = 27.3$  y  $B = 14\,290$ . Con esta ecuación encuentre la entalpía promedio de vaporización sobre este intervalo de temperatura. Estime con esta ecuación la presión de vapor de este compuesto a temperatura ambiente.

**14.34** El aire seco tenía una fracción molar de  $CO_2$  de 0.00038 en 2007 (comparado con 0.00032 en 1965). Calcule la masa total de  $CO_2$  que incide sobre 1  $cm^2$  de una hoja verde en 1 s en aire seco a 25°C y 1.00 atm.

**14.35** Para un líquido en equilibrio con su vapor, la tasa de evaporación de las moléculas líquidas es igual a la tasa de condensación de las moléculas de gas. Una suposición razonable es que virtualmente cada

molécula de vapor que incide en la superficie líquida se condensa en líquido. La ecuación (14.58) con  $P$  igual a la presión de vapor permite calcular la tasa con la cual las moléculas de vapor golpean la superficie y en consecuencia permite calcular la tasa con la cual se evaporan las moléculas del líquido. Para Octoil,  $C_8H_{17}(COOC_3H_7)_2$ , la presión de vapor es 0.010 torr a 393 K. Calcule el número de moléculas de Octoil que se evaporan en vacío a partir de una superficie de 1.0  $cm^2$  del líquido a 393 K en 1.0 s; calcule también la masa que se evapora.

**14.36** Este problema justifica un enunciado del problema 7.26 acerca de la relación entre la presión de vapor  $P$  de  $C_{60}$  y la intensidad pico integrada  $I$  del espectrómetro de masas. La intensidad integrada  $I$  de los picos de  $C_{60}$  es proporcional a la tasa con la cual las moléculas realizan efusión hacia el espectrómetro de masas y es también proporcional a la probabilidad de que una molécula se ionice por el haz de electrones en el espectrómetro de masas. Esta probabilidad es proporcional al tiempo promedio que tarda una molécula en pasar a través del haz de electrones y por ello es inversamente proporcional a la velocidad molecular promedio en la dirección de movimiento del haz molecular de  $C_{60}$ . Puede demostrarse que esta velocidad promedio en la dirección del movimiento de un haz molecular efusivo es proporcional a  $T^{1/2}$  (Kauzmann, p. 162). Con estos hechos, demuestre que  $I \propto P/T$  de modo que  $P \propto IT$ .

## Sección 14.7

**14.37** ¿Verdadero o falso? a)  $Z_{bc} = Z_{cb}$  y b)  $z_b(c) = z_c(b)$ .

**14.38** Un recipiente de volumen igual a  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  contiene tres moléculas de gas  $b$ , que se denominan  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$ . En 1 s hay dos colisiones  $b_1$ - $b_2$ , dos colisiones  $b_1$ - $b_3$  y dos colisiones  $b_2$ - $b_3$ . a) Encuentre  $z_b(b)$ . b) Encuentre  $Z_{bb}$  sin usar el resultado de  $z_b(b)$ . ¿Es  $Z_{bb}$  igual a  $N_b z_b(b)/V$ ? ¿Es  $Z_{bb}$  igual a  $\frac{1}{2}N_b z_b(b)/V$ ?

**14.39** a) Cierta muestra de gas puro tiene  $\langle v \rangle = 450 \text{ m/s}$ , y el tiempo promedio entre dos colisiones sucesivas de una molécula dada con otras moléculas es  $4.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ . Encuentre la trayectoria libre media en este gas. b) Para una cierta mezcla de gases B y C, lo siguiente es válido:  $\langle v_B \rangle = 385 \text{ m/s}$ ; una cierta molécula B tiene un tiempo promedio de  $5.0 \times 10^{-10} \text{ s}$  entre dos colisiones sucesivas con moléculas B y tiene un tiempo promedio de  $8.0 \times 10^{-10} \text{ s}$  entre colisiones sucesivas con moléculas C. ¿Cuáles moléculas tienen el diámetro mayor, B o C? Encuentre  $\lambda_B$ .

**14.40** Para  $N_2$  (diámetro de colisión = 3.7 Å; véase la sección 15.3) a 25°C y 1.00 atm, calcule a) el número de colisiones por segundo que realiza una molécula y b) el número de colisiones por segundo por centímetro cúbico. c) Repita a) y b) con  $N_2$  a 25°C y  $1.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$  (una presión de "vacío" típica); ahorre tiempo con los resultados de a) y b).

**14.41** La temperatura superficial promedio de Marte es 220 K, y la presión de la superficie, 4.7 torr. La atmósfera marciana es principalmente  $CO_2$  y  $N_2$ , con cantidades más pequeñas de Ar,  $O_2$ , CO,  $H_2O$  y Ne. Considerando sólo los dos componentes principales, se aproxima la composición atmosférica marciana como  $x_{CO_2} \approx 0.97$  y  $x_{N_2} \approx 0.03$ . Los diámetros de colisión son (sección 15.3)  $d_{CO_2} = 4.6 \text{ Å}$  y  $d_{N_2} = 3.7 \text{ Å}$ . Para un gas a 220 K en la superficie marciana, calcule a) la frecuencia de colisión para una molécula particular de  $CO_2$  con otras moléculas de  $CO_2$ , b) la frecuencia de colisión de una molécula particular de  $N_2$  con moléculas de  $CO_2$ , c) el número de colisiones por segundo realizadas por una molécula particular de  $N_2$  y d) el número de colisiones de  $CO_2$ - $N_2$  por segundo en 1.0  $cm^3$ .

**14.42** Para  $N_2(g)$  con diámetro de colisión igual a 3.7 Å, calcule la trayectoria libre media a 300 K y a) 1.00 bar, b) 1.00 torr y c)  $1.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ .

## Sección 14.8

**14.43** La cima del monte Pike está a 14 100 pies sobre el nivel del mar. Ignore la variación de  $T$  con la altura y use la temperatura superficial promedio de 290 K y el peso molecular promedio en número de 29 para el aire, y calcule la presión atmosférica en la cima de esta montaña. Compare con el valor promedio observado de 446 torr.

**14.44** Calcule la diferencia en las lecturas del barómetro entre el primero y el cuarto piso de un edificio a nivel del mar si cada piso tiene una altura de 10 pies.

**14.45** ¿Con qué incremento en altura se reduce a la mitad la presión atmosférica terrestre? Considere  $T = 250$  K y  $M = 29$  g/mol.

**14.46** Con los datos del problema 14.41 y una temperatura promedio de 180 K para la atmósfera marciana inferior, estime la presión atmosférica a una altura de 40 km en Marte. En este planeta,  $g = 3.7$  m/s<sup>2</sup>.

**14.47** La figura 14.17 muestra que la temperatura en la troposfera hasta 12 km disminuye de manera aproximada linealmente con la altura. *a)* Con la suposición  $T = T_0 - az$ , donde  $a$  es una constante, demuestre que  $P = P_0(1 - az/T_0)^{Mg/aR}$ , donde  $P$  y  $z$  son la presión del aire y la altura hasta 12 km. *b)* Estime  $T_0$  y  $a$  a partir de la figura 14.17. *c)* Calcule  $P$  a 10 km mediante la fórmula de *a)* y compare con el valor dado por (14.71) con  $T = 250$  K.

## Sección 14.10

**14.48** *a)* Para CH<sub>4</sub> a 400 K, ¿qué valor de  $C_{p,m}$  predice el principio de equipartición? *b)* ¿En realidad CH<sub>4</sub> tendría este valor de  $C_{p,m}$  a 400 K? *c)* ¿En qué condición(es) tendría CH<sub>4</sub> el valor del principio de equipartición de  $C_{p,m}$ ?

**14.49** Considere que  $w$  representa algunas de las coordenadas o momentos en las expresiones para la energía molecular traslacional, rotacional o vibracional; sea  $c$  el coeficiente de  $w^2$  en la expresión de la energía, y  $\epsilon_w \equiv cw^2$ . Para evaluar  $\langle \epsilon_w \rangle = \langle cw^2 \rangle$ , se necesita la función de distribución  $g(w)$  de  $w$ . Considere que  $dN_1$  moléculas tienen un valor de  $w$  en el intervalo  $w_1 + w_1 + dw$ , con una definición similar para  $dN_2$ . La definición de  $g$  da  $dN_1/N = g(w_1) dw$  y  $dN_2/N = g(w_2) dw$ , donde  $N$  es el número total de moléculas de gas. Si se toma el cociente de estas ecuaciones, se tiene  $dN_2/dN_1 = g(w_2)/g(w_1)$ . La ley de distribución de Boltzmann (14.74) produce

$$\frac{dN_2}{dN_1} = \frac{g(w_2)}{g(w_1)} = \frac{e^{-[\epsilon_w(w_2) - \epsilon_w(w_1)]/kT}}{e^{-\epsilon_w(w_1)/kT}}$$

La única manera de que esta ecuación se cumpla para todos los valores de  $w_1$  y  $w_2$  es que  $g(w)$  tenga la forma  $g(w) = Ae^{-\epsilon_w/kT}$ , donde la constante  $A$  se determina mediante el requerimiento de que la probabilidad total sea 1;  $\int_{w_{\min}}^{w_{\max}} g(w) dw = 1$ . Los valores mínimo y máximo de  $w$  son  $-\infty$  y  $+\infty$ , donde  $w$  es una coordenada cartesiana o un momento. *a)* Demuestre que  $A = (c/\pi kT)^{1/2}$ . *b)* Demuestre que  $\langle \epsilon_w \rangle = \frac{1}{2}kT$ .

## General

**14.50** Calcule  $v_{\text{cm}}$  a 25°C para una partícula de polvo de masa igual a  $1.0 \times 10^{-10}$  g suspendida en aire, si se supone que la partícula puede tratarse como una molécula gigante.

**14.51** ¿Es  $\langle v^2 \rangle$  igual a  $\langle v \rangle^2$  para moléculas de gas ideal?

**14.52** Sea  $s$  el número que se obtiene cuando se lanza un dado cúbico. Si se supone que el dado no está cargado, calcule, con (14.40),  $\langle s \rangle$  y  $\langle s^2 \rangle$ . ¿Es  $\langle s \rangle^2$  igual a  $\langle s^2 \rangle$ ?

**14.53** La desviación estándar  $\sigma_x$  de una variable  $x$  se define mediante  $\sigma_x^2 \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ . *a)* Demuestre que  $\sigma_{v_x} = (kT/m)^{1/2}$  para la distribución de Maxwell de  $v_x$ . *b)* ¿Qué fracción de moléculas de gas ideal tienen  $v_x$  dentro de  $\pm 1$  desviaciones estándar a partir del valor medio (promedio)  $\langle v_x \rangle$ ?

**14.54** Con el método para deducir (14.34) a partir de (14.30) muestre que (3.51) es la única función que satisface (3.50).

**14.55** ¿Qué región en el espacio de velocidades de la figura 14.3 corresponde a moléculas que tienen valores de  $v_x$  entre  $b$  y  $c$ , donde  $b$  y  $c$  son dos constantes?

**14.56** *a)* ¿Cuál es el área bajo la curva de 300 K en la figura 14.6? Responda sin hacer ningún cálculo o integración. *b)* Con la figura proporcione un cálculo *aproximado* de esta área.

**14.57** Considere muestras de H<sub>2</sub>(g) puro y O<sub>2</sub>(g) puro, cada una a 300 K y 1 atm. *a)* Para cada una de las siguientes propiedades, indique cuál gas (si hay alguno) tiene el valor más grande. En lo posible, responda sin mirar las fórmulas. *a)*  $v_{\text{cm}}$ , *b)*  $\epsilon_{\text{tr}}$  promedio, *c)* densidad, *d)* trayectoria libre media y *e)* frecuencia de colisión con una pared de área unitaria.

**14.58** Al igual que la condición de equilibrio de fases en un sistema electroquímico es  $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta$ , donde  $z_i F \phi^\alpha$  es la energía potencial electrostática molar de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$ , la condición de equilibrio de fases entre capas isotérmicas a alturas  $z^\alpha$  y  $z^\beta$  en un campo gravitacional es (véase una demostración en *Denbigh*, p. 87)  $\mu_i^\alpha + M_i g z^\alpha = \mu_i^\beta + M_i g z^\beta$ , donde  $M_i g z^\alpha$  es la energía potencial gravitacional molar de la especie  $i$  a  $z^\alpha$ . Con esta ecuación demuestre que en una mezcla de gases ideales isotérmica en un campo gravitacional,  $P_i^\beta = P_i^\alpha \exp[-M_i g(z^\beta - z^\alpha)/RT]$ .

**14.59** *a)* Sin ver las figuras en este capítulo, trace  $G(v)$  contra  $v$  en la misma gráfica para los gases B y C a la misma  $T$ , donde  $M_B > M_C$ . *b)* Repita *a)* con un gas individual a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , donde  $T_2 > T_1$ .

**14.60** ¿Cuál de estas cantidades depende del diámetro molecular  $d$  (responda sin ver ninguna fórmula)? *a)*  $\lambda$ , *b)*  $\langle v \rangle$ , *c)*  $z_b(b)$ , *d)*  $Z_{bb}$ .

**14.61** *a)* ¿A cuál de las cuatro ramas de la fisicoquímica (figura 1.1) pertenece el material del capítulo 14? *b)* ¿El capítulo 14 trata con sistemas en equilibrio?

**14.62** Para gases ideales, clasifique cada uno de los siguientes enunciados como verdadero o falso. *a)* La velocidad más probable es cero. *b)* El valor más probable de  $v_x$  es cero. *c)* El valor de  $v_z$  más probable es cero. *d)* En un gas puro a temperatura constante, todas las moléculas viajan con la misma velocidad. *e)* Si dos gases puros diferentes están a la misma temperatura, la velocidad promedio de las moléculas en un gas debe ser la misma que la velocidad promedio de las moléculas en el segundo gas. *f)* Si dos gases puros diferentes están a la misma temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas en un gas debe ser la misma que la energía cinética promedio de las moléculas en el segundo gas. *g)* Al duplicar la temperatura absoluta se duplicará la velocidad promedio de las moléculas. *h)* La energía cinética traslacional molecular total  $\epsilon_{\text{tr}}$  en 1 dm<sup>3</sup> de gas ideal a 1 bar y 200 K es igual a  $\epsilon_{\text{tr}}$  en 1 dm<sup>3</sup> de gas ideal a 1 bar y 400 K. *i)* Si se conoce la temperatura de un gas ideal, se puede predecir la energía traslacional de una molécula individual tomada al azar.

# Procesos de transporte

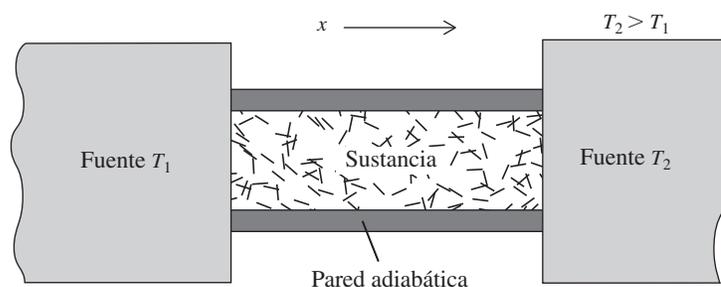
## 15.1 CINÉTICA

Hasta ahora se han analizado las propiedades de equilibrio de los sistemas. Los procesos en sistemas en equilibrio son reversibles y comparativamente fáciles de tratar. Este capítulo y el siguiente tratan con procesos de no equilibrio, los cuales son irreversibles y difíciles de abordar. La velocidad de procesos irreversibles es infinitesimal. Los procesos irreversibles ocurren a velocidades distintas de cero.

El estudio de los procesos en movimiento se denomina **cinética** o **dinámica**. La cinética es una de las cuatro ramas de la fisicoquímica (figura 1.1). Un sistema puede estar fuera de equilibrio debido a que materia, energía o ambas; están interactuando, entre el sistema y sus alrededores, o entre una parte del sistema y otra. Tales procesos son **procesos de transporte**, y la rama de la cinética que estudia las velocidades y mecanismos de los procesos de transporte es la **cinética física**. Aunque no se transforma materia ni energía a través del espacio, un sistema puede estar fuera de equilibrio debido a que ciertas especies químicas en el sistema reaccionan para producir otras especies. La rama de la cinética que estudia las velocidades y los mecanismos de las reacciones químicas es la **cinética química** o **cinética de reacciones**. La cinética física se analiza en el capítulo 15 y la cinética química, en el 16.

Hay varios tipos de procesos de transporte. Si existen diferencias de temperatura entre el sistema y los alrededores o dentro del sistema, no hay equilibrio térmico y fluye energía calorífica. La *conducción térmica* se estudia en la sección 15.2. Si existen fuerzas desbalanceadas en el sistema, no está en equilibrio químico y partes de él están en movimiento. El flujo de fluidos es el tema de la *dinámica de fluidos* (o *mecánica de fluidos*). Algunos aspectos de la dinámica de fluidos se tratan en la sección 15.3 sobre viscosidad. Si se presentan diferencias en las concentraciones de las sustancias entre diferentes regiones de una solución, el sistema no está en equilibrio material y fluye materia hasta que se igualen las concentraciones y los potenciales químicos. Este flujo difiere del flujo total que surge a partir de diferencias de presión y se denomina *difusión* (sección 15.4). Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema, las partículas cargadas eléctricamente (electrones e iones) experimentan una fuerza y pueden moverse a través del sistema para producir una corriente eléctrica. La conducción eléctrica se estudia en las secciones 15.5 y 15.6.

Se verá que todas las leyes que describen la conducción térmica, el flujo de fluidos, la difusión y la conducción eléctrica tienen la misma forma, a saber, que la velocidad de transporte es proporcional a la derivada espacial (gradiente) de alguna propiedad.



**Figura 15.1**

Conducción de calor a través de una sustancia.

## SUMARIO

- 15.1 Cinética
- 15.2 Conductividad térmica
- 15.3 Viscosidad
- 15.4 Difusión y sedimentación
- 15.5 Conductividad eléctrica
- 15.6 Conductividad eléctrica de soluciones de electrolito
- 15.7 Resumen

Las propiedades de transporte son importantes para determinar la rapidez con que se propagan los contaminantes en el ambiente (véase capítulo 4 de D. G. Crosby, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Oxford, 1998). Algunos ejemplos biológicos de fenómenos de transporte son el flujo sanguíneo, la difusión de moléculas de soluto en células y a través de membranas celulares, y la difusión de neurotransmisores entre neuronas. Los fenómenos de transporte, como la migración de especies cargadas en un campo eléctrico, se usan para separar biomoléculas y desempeñan un papel fundamental en la secuenciación del genoma humano (sección 15.6).

## 15.2 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La figura 15.1 muestra una sustancia en contacto con dos fuentes de calor a diferentes temperaturas. A la larga se alcanza un estado estable en el cual hay un gradiente de temperatura uniforme  $dT/dx$  en la sustancia, y la temperatura entre las fuentes varía de manera lineal con  $x$  desde  $T_1$  a la izquierda hasta  $T_2$  a la derecha. (El **gradiente** de una cantidad es la tasa de cambio respecto de una coordenada espacial.) La tasa de flujo térmico  $dq/dt$  a través de cualquier plano perpendicular al eje  $x$  y que se encuentre entre las fuentes también será uniforme y claramente proporcional a  $\mathcal{A}$ , el área de la sección transversal de la sustancia en un plano perpendicular al eje  $x$ . Los experimentos muestran que  $dq/dt$  es también proporcional al gradiente de temperatura de  $dT/dx$ . Así,

$$\frac{dq}{dt} = -k\mathcal{A} \frac{dT}{dx} \quad (15.1)$$

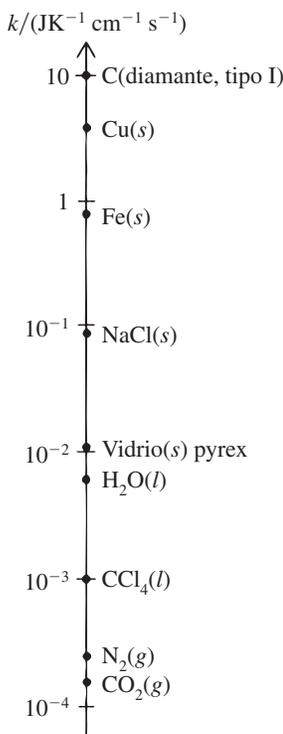
donde la constante de proporcionalidad  $k$  es la **conductividad térmica** de la sustancia y  $dq$  es la energía calorífica que en el tiempo  $dt$  cruza un plano con área  $\mathcal{A}$  y perpendicular al eje  $x$ . El signo menos ocurre porque  $dT/dx$  es positiva pero si  $dq/dt$  es negativa (el calor fluye hacia la izquierda en la figura). La ecuación (15.1) es la **ley de Fourier** de la conducción de calor. Esta ley también se cumple cuando el gradiente de temperatura en la sustancia no es uniforme; en este caso,  $dT/dx$  tiene valores distintos en diferentes lugares sobre el eje  $x$ , y  $dq/dt$  varía dependiendo el lugar. (Fourier, descubridor de las leyes de la conducción de calor, al parecer padecía un trastorno de la tiroides y necesitaba vestir un abrigo en verano.)

$k$  es una propiedad intensiva cuyo valor depende de  $T$ ,  $P$  y la composición. De acuerdo con (15.1), las unidades del SI de  $k$  son  $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{W K}^{-1} \text{M}^{-1}$ , donde 1 watt (W) es igual 1 J/s. Los valores de  $k$  para algunas sustancias a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm se muestran en la figura 15.2. Los metales son buenos conductores de calor debido a los electrones de conducción eléctrica, los cuales se mueven con una relativa libertad a través del metal. La mayoría de los no metales son conductores deficientes de calor. Los gases son conductores deficientes debido a la baja densidad de moléculas. El diamante tiene la conductividad térmica a temperatura ambiente más alta que cualquier sustancia a  $300^\circ\text{K}$ . [Algunos cálculos teóricos indican que los nanotubos de carbono podrían tener una conductividad térmica más alta que el diamante, pero los resultados contradictorios a partir de diversos cálculos y de experimentos ponen en duda esta afirmación. El valor de  $k$  para un nanotubo de carbono de pared individual (al igual que muchas otras propiedades intensivas de nanomateriales) depende de la longitud del tubo, lo que complica las cosas; véase J. R. Lukes y H. Zoung, *J. Heat Transfers*, **129**, 705 (2007).]

Aunque el sistema en la figura 15.1 no está en equilibrio termodinámico, se supone que a cualquier porción diminuta del sistema se le pueden asignar valores de variables termodinámicas tales como  $T$ ,  $U$ ,  $S$  y  $P$ , y que todas las relaciones termodinámicas usuales entre tales variables se cumplen en cada subsistema diminuto. Esta suposición, denominada **principio de estado local** o **hipótesis de equilibrio local**, se cumple bien en la mayoría de los sistemas de interés (pero no en todos).

La conductividad térmica  $k$  es una función del estado termodinámico local del sistema y depende por tanto de  $T$  y  $P$  en una sustancia pura (figura 15.3). En sólidos y líquidos,  $k$  puede disminuir o aumentar cuando aumenta  $T$ . En gases,  $k$  se incrementa con el aumento de  $T$  (figura 15.7). La dependencia de la presión de  $k$  se analiza más adelante en esta sección.

La conducción térmica se debe a choques moleculares. Las moléculas en una región de mayor temperatura tienen una energía promedio más alta que las moléculas en una región adyacente de temperatura menor. En choques intermoleculares, es muy probable que las moléculas con



**Figura 15.2**

Conductividades térmicas de sustancias a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. La escala es logarítmica.

energía mayor cedan energía a moléculas con energía inferior. Esto genera un flujo de energía molecular de las regiones de alta  $T$  a baja  $t$ . En los gases, las moléculas se mueven relativamente con mayor libertad, y el flujo de energía molecular en conducción térmica ocurre mediante una transferencia real de moléculas de una región del espacio a una región adyacente, donde chocan. En líquidos y sólidos, las moléculas no se mueven libremente, y la energía molecular se transfiere mediante choques sucesivos entre moléculas en capas adyacentes, sin una transferencia sustancial de moléculas entre regiones.

Además de la conducción, el calor se transfiere por convección y por radiación. En la **convección**, el calor se transfiere mediante una corriente de fluido que se desplaza entre regiones que difieren en temperatura. Este flujo convectivo total surge de diferencias en presión o en densidad en el fluido y debe distinguirse del movimiento molecular aleatorio implicado en la conducción térmica en gases. En la **transferencia radiactiva** de calor, un cuerpo caliente emite ondas electromagnéticas, algunas de las cuales son absorbidas por un cuerpo más frío (por ejemplo, el Sol y la Tierra). La ecuación (15.1) supone la ausencia de convección y radiación. Al medir  $k$  en fluidos, debe tenerse mucho cuidado para evitar corrientes de convección.

### Teoría cinética de conductividad térmica de gases

La teoría cinética de gases produce expresiones teóricas para la conductividad térmica y otras propiedades de transporte de gases, y los resultados concuerdan razonablemente bien con los experimentos. Maxwell y Boltzmann trabajaron en las ecuaciones rigurosas propias de los procesos de transporte en gases durante las décadas de 1860 y 1870, pero fue sólo hasta 1917 cuando Sydney Chapman y David Enskog, de manera independiente, resolvieron esas ecuaciones en extremo complicadas. (La teoría de Chapman-Enskog es tan matemática que Chapman señaló que leer una exposición de la teoría es “como masticar vidrio”.) En vez de presentar un análisis riguroso, este capítulo presenta tratamientos generales basados en la suposición de moléculas esféricas sólidas con una trayectoria libre media dada por la ecuación (14.67). El método de la trayectoria libre media (definido por Maxwell en 1860), proporciona resultados cualitativamente correctos, pero cuantitativamente equivocados.

Se supondrá que la presión del gas es muy alta o muy baja. El tratamiento se basa en choques entre dos moléculas y no supone fuerzas intermoleculares salvo en el momento de la colisión. En presiones altas, las fuerzas intermoleculares en los intervalos entre choques adquieren importancia, y no se aplica la fórmula de trayectoria libre media (14.67). En presiones muy bajas, la trayectoria libre media  $\lambda$  puede compararse con las dimensiones del recipiente, o ser mayor que ellas, y los choques con la pared son más relevantes. Así, el tratamiento sólo se aplica para presiones tales que  $d \ll \lambda \ll L$ , donde  $d$  es el diámetro molecular y  $L$  la dimensión más pequeña del recipiente. En la sección 14.7 se observó que  $\lambda$  es más o menos de  $10^{-5}$  cm a 1 atm y temperatura ambiente. Como  $\lambda$  es inversamente proporcional a la presión,  $\lambda$  es  $10^{-7}$  cm a  $10^2$  atm y  $10^{-2}$  cm a  $10^{-3}$  atm. Así, el tratamiento se aplica al intervalo de presión  $10^{-2}$  o  $10^{-3}$  atm a  $10^1$  o  $10^2$  atm.

Se parte de las siguientes suposiciones: 1) las moléculas son esferas rígidas no atrayentes de diámetro  $d$ . 2) Todas las moléculas en una región dada se mueven con la misma velocidad  $\langle v \rangle$  característica de la temperatura de esa región y viajan a la misma distancia  $\lambda$  entre choques sucesivos. 3) La dirección del movimiento molecular después de una colisión es por completo aleatoria. 4) En cada choque ocurre un ajuste completo de la energía molecular  $\varepsilon$ ; esto significa que una molécula de gas que se mueve en la dirección  $x$  y choca con una molécula en un plano localizado en  $x = x'$ , tomará en promedio la energía  $\varepsilon'$  característica de las moléculas en el plano  $x'$ .

Las suposiciones 1 y 2 son falsas. La suposición 3 también es imprecisa, en que, después de un choque, es un poco más probable que una molécula se mueva en su dirección original de movimiento que en otras direcciones. La suposición 4 no está mal para la energía traslacional, pero es muy inexacta para las energías rotacional y vibracional.

Considere que se establece un estado estable en la figura 15.1 y un plano perpendicular al eje  $x$  y localizado en  $x = x_0$  (figura 15.4). Para calcular  $k$  se debe encontrar la tasa de flujo de la energía térmica a través de este plano. El flujo de calor neto de  $dq$  a través del plano  $x_0$  en el tiempo  $dt$  es

$$dq = \varepsilon_L dN_L - \varepsilon_R dN_R \quad (15.2)$$

#### Conductividad térmica de H<sub>2</sub>O líquida

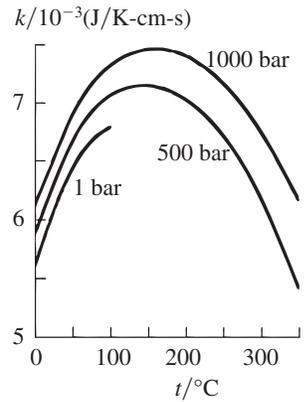


Figura 15.3

Conductividad térmica  $k$  de agua líquida contra temperatura a varias presiones.

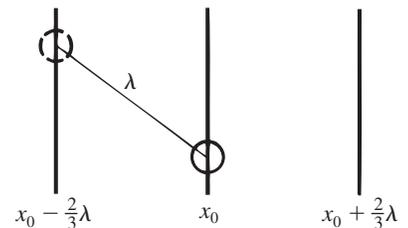


Figura 15.4

Tres planos separados por  $2/3\lambda$ , donde  $\lambda$  es la trayectoria libre media en el gas.

donde  $dN_I$  es el número de moléculas que vienen de la izquierda y cruzan el plano  $x_0$  en el tiempo  $dt$ , y  $\varepsilon_I$  es la energía promedio (traslacional, rotacional y vibracional) de cada una de estas moléculas;  $dN_D$  y  $\varepsilon_D$  son las cantidades correspondientes para las moléculas que cruzan el plano  $x_0$  desde la derecha.

Como se supone que no hay convección, hay un flujo neto de gas, y  $dN_I = dN_D$ . Para encontrar  $dN_I$ , se piensa en el plano  $x_0$  como una “pared” invisible, y se usa la ecuación (14.56), que da el número de moléculas que golpean una pared en el tiempo  $dt$  como  $dN = \frac{1}{4}(N/V)\langle v \rangle \mathcal{A} dt$ . Por tanto,

$$dN_L = dN_R = \frac{1}{4}(N/V)\langle v \rangle \mathcal{A} dt \quad (15.3)$$

donde  $N/V$  es el número de moléculas por volumen unitario en el plano  $x_0$ , cuya área de sección transversal es  $\mathcal{A}$ .

Las moléculas que vienen desde la izquierda recorren una distancia promedio  $\lambda$  desde su último choque. Las moléculas se mueven hacia el plano  $x_0$  en diversos ángulos. Al promediar sobre los ángulos, se encuentra que la distancia perpendicular promedio desde el plano  $x_0$  hasta el punto del último choque es  $\frac{2}{3}\lambda$  (véase la demostración en *Kennard*, pp. 139-140). La figura 15.4 muestra una molécula “promedio” que se mueve hacia el plano  $x_0$  desde la izquierda; estas moléculas por la suposición 4, tendrán una energía promedio característica de las moléculas en el plano en  $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$ . Así,  $\varepsilon_I = \varepsilon_-$ , donde  $\varepsilon_-$  es la energía molecular promedio en el plano en  $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$ . De igual manera,  $\varepsilon_D = \varepsilon_+$ , donde  $\varepsilon_+$  es la energía molecular promedio en el plano  $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$ . La ecuación (15.2) se convierte en  $dq = \varepsilon_- dN_L - \varepsilon_+ dN_R$ , y la sustitución de (15.3) para  $dN_I$  y  $dN_D$  da

$$dq = \frac{1}{4}(N/V)\langle v \rangle \mathcal{A} (\varepsilon_- - \varepsilon_+) dt \quad (15.4)$$

La diferencia de energía  $\varepsilon_- - \varepsilon_+$  se relaciona de manera directa con la diferencia de temperatura  $T_- - T_+$  entre los planos  $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$  y  $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$ . Esta diferencia de energía se denota con  $d\varepsilon$  y se tiene

$$\varepsilon_- - \varepsilon_+ \equiv d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dT} dT = \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} dx \quad (15.5)$$

donde  $dT \equiv T_- - T_+$  y

$$dx = (x_0 - \frac{2}{3}\lambda) - (x_0 + \frac{2}{3}\lambda) = -\frac{4}{3}\lambda \quad (15.6)$$

Como se supuso que no hay fuerzas intermoleculares salvo en el instante del choque, la energía total es la suma de las energías de las moléculas de gas individuales, y la energía interna termodinámica molar local es  $U_m = N_A \varepsilon$ , donde  $N_A$  es la constante de Avogadro. Por tanto,

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d(U_m/N_A)}{dT} = \frac{1}{N_A} \frac{dU_m}{dT} = \frac{C_{V,m}}{N_A} \quad (15.7)$$

pues  $C_{V,m} = dU_m/dT$  para un gas ideal [ecuación (2.68)]. El uso de (15.7) y (15.6) en (15.5) produce

$$\varepsilon_- - \varepsilon_+ = -\frac{4C_{V,m}\lambda}{3N_A} \frac{dT}{dx} \quad (15.8)$$

y (15.4) se vuelve

$$dq = -\frac{N}{3N_A V} \langle v \rangle \mathcal{A} C_{V,m} \lambda \frac{dT}{dx} dt$$

Se tiene  $N/N_A V = n/V = m/MV = \rho/M$ , donde  $n$ ,  $m$ ,  $\rho$  y  $M$  son el número de moles de gas, masa de gas, densidad del gas y masa molar del gas. Por tanto,

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{\rho \langle v \rangle C_{V,m} \lambda}{3M} \mathcal{A} \frac{dT}{dx}$$

La comparación con la ley de Fourier  $dq/dt = -k\mathcal{A} dT/dx$  [ecuación (15.1)] produce

$$k \approx \frac{1}{3} C_{V,m} \lambda \langle v \rangle \rho / M \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.9)$$

Debido a las suposiciones 2 a 4, el coeficiente numérico en esta ecuación es erróneo. Un riguroso tratamiento teórico (*Kennard*, pp. 165-180) para moléculas monoatómicas esféricas sólidas se obtiene

$$k = \frac{25\pi}{64} \frac{C_{V,m} \lambda \langle v \rangle \rho}{M} \quad \text{esferas sólidas monoatómicas} \quad (15.10)$$

La extensión rigurosa de (15.10) a gases poliatómicos es un problema muy difícil que aún no se ha resuelto por completo. Los experimentos sobre la transferencia de energía intermolecular muestran que la energía rotacional y vibracional no se trasfiere tan fácilmente en choques como la energía traslacional. La capacidad calorífica  $C_{V,m}$  es la suma de una parte traslacional y una parte vibracional y rotacional [véanse la sección 14.10 y la ecuación (14.18)]:

$$C_{V,m} = C_{V,m,tr} + C_{V,m,vib+rot} = \frac{3}{2}R + C_{V,m,vib+rot} \quad (15.11)$$

Debido a que la energía vibracional y rotacional se transfiere con menos facilidad que la traslacional, contribuye menos al valor de  $k$ . Por tanto, en la expresión de  $k$ , el coeficiente de  $C_{V,m,vib+rot}$  debe ser menor que el valor  $25\pi/64$ , el cual es correcto para  $C_{V,m,tr}$  [ecuación (15.10)]. Eucken dio argumentos no rigurosos para tomar el coeficiente  $C_{V,m,vib+rot}$  como dos quintas partes del coeficiente de  $C_{V,m,tr}$  y hacerlo procura una concordancia muy adecuada con el experimento. Así, para moléculas poliatómicas,  $25\pi/C_{V,m}/64$  en (15.10) se sustituye por

$$\begin{aligned} \frac{25\pi}{64} C_{V,m,tr} + \frac{2}{5} \frac{25\pi}{64} C_{V,m,vib+rot} &= \frac{25\pi}{64} \frac{3R}{2} + \frac{5\pi}{32} \left( C_{V,m} - \frac{3R}{2} \right) \\ &= \frac{5\pi}{32} \left( C_{V,m} + \frac{9}{4} R \right) \end{aligned}$$

La conductividad térmica de un gas de moléculas de esferas sólidas poliatómicas (o monoatómicas) se predice entonces como

$$k = \frac{5\pi}{32} \left( C_{V,m} + \frac{9}{4} R \right) \frac{\lambda \langle v \rangle \rho}{M} = \frac{5}{16} \left( C_{V,m} + \frac{9}{4} R \right) \left( \frac{RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{1}{N_A d^2} \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.12)$$

donde se usaron (14.67) y (14.47) para  $\lambda$  y  $\langle v \rangle$  y la ley de gas ideal  $\rho = PM/RT$ . (En *Poling*, *Prausnitz* y *O'Connell*, cap. 10, se consideran otras estrategias para calcular conductividades térmicas.)

El uso de (15.12) para calcular  $k$  requiere conocer el diámetro molecular  $d$ . Ni siquiera una molécula de verdad esférica como He tiene un tamaño bien definido, por lo que es difícil decir que el valor de  $d$  debe usarse en (15.12). En la siguiente sección se usarán viscosidades de gas experimental para obtener valores de  $d$  apropiados al modelo de esfera sólida [véanse ecuaciones (15.25) y (15.26)]. Con valores de  $d$  calculados a partir de viscosidades a 0°C se encuentran los siguientes cocientes de conductividades térmicas de gas teóricas predichas (15.12) para valores experimentales a 0°C: 1.05 para He, 0.99 para Ar, 0.96 para O<sub>2</sub> y 0.97 para C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

¿Cómo depende  $k$  en (15.12) de  $T$  y  $P$ ? La capacidad calorífica  $C_{V,m}$  varía de manera lenta con  $T$  y en forma muy lenta con  $P$ . En consecuencia, (15.12) predice  $k \propto T^{1/2} P^0$ . De manera sorprendente, se predice que  $k$  será independiente de la presión. Cuando aumenta  $P$ , el número de portadores de calor (moléculas) por volumen unitario se incrementa, lo que tiende a aumentar  $k$ . Sin embargo, este aumento se nulifica por la disminución en  $\lambda$  en (15.10) con  $P$  creciente. Cuando  $\lambda$  disminuye, cada molécula recorre una distancia promedio más corta entre choques y por ello es menos eficaz para transportar calor.

Los datos muestran que  $k$  para gases sí aumenta cuando lo hace  $T$  pero más rápido que el comportamiento  $T^{1/2}$  predicho por el modelo aproximado de esfera sólida. Las moléculas son en realidad "blandas" y no sólidas. Además, se atraen entre sí a lo largo de distancias significativas. El uso de expresiones para las fuerzas intermoleculares concuerda mejor con la dependencia de  $T$  observada de  $k$  (*Kauzmann*, pp. 218-231).

Se cumple bien la predicción de que  $k$  es independiente de  $P$ , en tanto  $P$  no sea demasiado alta o demasiado baja. (Recuerde la restricción  $d \ll \lambda \ll L$ .) En la figura 15.5 se grafican

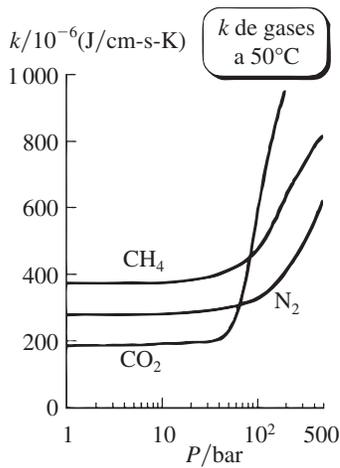


Figura 15.5

Conductividades térmicas de algunos gases contra  $P$  a  $50^\circ\text{C}$ .

valores de  $k$  contra  $P$  para algunos gases a  $50^\circ\text{C}$ .  $k$  es casi constante para presiones hasta de alrededor de 50 atm.

A presiones muy bajas (inferiores, por ejemplo, a 0.01 torr), las moléculas del gas en la figura 15.1 viajan de ida y vuelta entre las fuentes, y chocan muy poco entre sí. En presiones lo bastante bajas para que  $\lambda$  sea sustancialmente mayor que la separación entre las fuentes de calor, el calor se transfiere mediante moléculas que se mueven de manera directa de una fuente a otra, y la tasa de flujo de calor es proporcional a la tasa de choques moleculares con las paredes de la fuente. Como la tasa de choques con la pared es proporcional a la presión,  $dq/dt$  se vuelve proporcional a  $P$ , en presiones muy bajas, y tiende a cero cuando  $P$  tiende a cero. Se encuentra que la ley de Fourier (15.1) no se cumple en este intervalo de muy baja presión (véase *Kauzmann*, p. 206), y por ello  $k$  no se define aquí. Entre el intervalo de presión donde  $dq/dt$  es independiente de  $P$  y donde es proporcional a  $P$ , hay una transición en la cual  $k$  desciende a partir de su valor de presión moderada. La caída de  $k$  empieza entre 10 y 50 torr, según el gas.

La dependencia de la presión de  $dq/dt$  en presiones muy bajas es la base del medidor de Pirani y del medidor de termopar para medir presión en sistemas de vacío. Estos medidores tienen un alambre calentado y sellado en el sistema de vacío. La temperatura  $T$  y en consecuencia la resistencia  $R$  de este alambre varían con la  $P$  del gas de los alrededores, y la revisión de  $T$  o  $R$  de un medidor calibrado de manera adecuada da  $P$ .

Una ecuación teórica para  $k$  de líquidos se da en el problema 15.5.

## 15.3 VISCOSIDAD

### Viscosidad

Esta sección trata sobre el flujo total de fluidos (líquidos y gases) en un gradiente de presión. Algunos fluidos fluyen con mayor facilidad que otros. La propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a fluir es su *viscosidad*  $\eta$  (eta). Se verá que la velocidad del flujo a través de un tubo es inversamente proporcional a la viscosidad.

Para obtener una definición precisa de  $\eta$ , considere un fluido que fluye establemente entre dos placas planas paralelas (figura 15.6). El experimento muestra que la velocidad  $v_y$  de flujo del fluido es un máximo en el punto intermedio entre las placas, y disminuye a cero en cada placa. Las flechas en la figura indican la magnitud de  $v_y$  como función de la coordenada vertical  $x$ . La condición de velocidad de flujo cero en la frontera entre un sólido y un fluido, denominada **condición de no resbalamiento**, se ha verificado en muchos experimentos; aunque se han detectado cantidades muy pequeñas de resbalamiento en ciertas situaciones especiales. La condición de no resbalamiento probablemente resulte de atracciones en las moléculas del fluido con las moléculas del sólido, y el atrapamiento del fluido en paquetes y hendiduras sobre la superficie del sólido rugoso. [Se revisa la condición de no resbalamiento en E. Lauga *et al.*, *arxiv.org/abs/cond-mat/0501557* (2005); C. Neto *et al.*, *Rep. Progr. Phys.*, **68**, 2859 (2005). Es importante conocer la condición de frontera correcta para el flujo del fluido con el fin de comprender el flujo en dispositivos microfluídicos en desarrollo.]

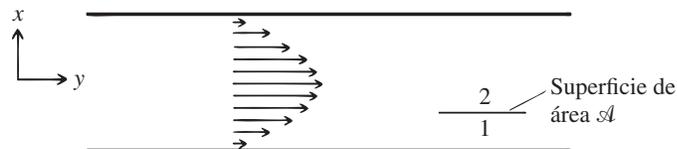


Figura 15.6

Fluido que fluye entre dos placas planas.

Las capas horizontales adyacentes del fluido en la figura 15.6 fluyen a diferentes velocidades y “se deslizan” una sobre otra. Cuando dos capas adyacentes se deslizan una sobre otra, cada una ejerce una fuerza resistiva de fricción sobre la otra, y esta fricción interna da origen a la viscosidad.

Considere una superficie imaginaria de área  $\mathcal{A}$  trazada entre las placas y paralela a ellas (figura 15.6). Si el fluido está en reposo o en movimiento, ejerce una fuerza de magnitud  $P\mathcal{A}$  en la dirección  $x$  sobre el fluido en el otro lado, donde  $P$  es la presión local en el fluido. Además, debido al cambio de velocidad del flujo cuando  $x$  cambia, el fluido en un lado de la superficie ejerce una fuerza de fricción en la dirección  $y$  sobre el fluido en el otro lado. Sea  $F_y$  la fuerza de

fricción ejercida por el fluido que se mueve más lentamente sobre un lado de la superficie (lado 1 en la figura) sobre el fluido que se mueve más rápido (lado 2). Los experimentos sobre flujo de fluidos muestran que  $F_y$  es proporcional al área superficial de contacto y al gradiente de  $dv_y/dx$  de la velocidad de flujo. La constante de proporcionalidad es la **viscosidad**  $\eta$  del fluido (algunas veces llamada *viscosidad dinámica*):

$$F_y = -\eta \mathcal{A} \frac{dv_y}{dx} \quad (15.13)$$

El signo menos muestra que la fuerza viscosa sobre el fluido que se mueve más rápido está en la dirección opuesta de su movimiento. Por la tercera ley del movimiento de Newton (acción = reacción), el fluido que se mueve más rápido ejerce una fuerza  $\eta \mathcal{A} (dv_y/dx)$  en la dirección y positiva sobre el fluido que se mueve de manera más lenta. La fuerza viscosa tiende a retardar el fluido más rápido y acelerar el fluido más lento.

La ecuación (15.13) es la **ley de viscosidad de Newton**. Los experimentos muestran que la obedecen bien los gases y la mayoría de los líquidos, en tanto la tasa de flujo no sea demasiado alta. Cuando se aplica la ecuación (15.13) se tiene flujo **laminar** (o *aerodinámico*). En altas tasas de flujo no se cumple (15.13), y el flujo se denomina **turbulento**. Tanto el flujo laminar como el turbulento son tipos de flujo total (o viscoso). En cambio, en el flujo de un gas a presiones muy bajas, la trayectoria libre media es baja, y las moléculas fluyen de manera independiente entre sí; éste es *flujo molecular*, y no es un tipo de flujo total.

Cuando el flujo es turbulento, la adición de cantidades en extremo pequeñas de un soluto polimérico de cadena larga al líquido reduce sustancialmente la resistencia al flujo a través de los tubos, fenómeno denominado *efecto Toms*, en honor a su descubridor. El costo de bombear petróleo a través del oleoducto Trans-Alaska se reduce de manera sustancial mediante la adición de un polímero reductor de arrastre al petróleo crudo. Se descubrió que la inyección del polímero óxido de (poli)etileno no tóxico normaliza el flujo sanguíneo al corazón en perros con una arteria constreñida mediante una bomba, y se sugiere como tratamiento para personas con enfermedad de la arteria coronaria [J. J. Pacella *et al.*, *Eur. Heart J.*, **27**, 2362 (2006); S. Kaul y A. R. Jayaweera, *ibid.*, **27**, 2272].

El flujo sanguíneo es sobre todo laminar. El flujo turbulento es ruidoso y detectable con estetoscopio. Los ruidos producidos por la turbulencia (murmullos y ruidos) escuchados con un estetoscopio indican anomalías. El inicio y cese del ruido se usan para medir la presión sanguínea sistólica y diastólica con un estetoscopio y un puño de presión sanguínea. Las placas ateroscleróticas “por lo general... se forman donde las arterias se ramifican, presumiblemente debido a que el flujo sanguíneo turbulento constante en esas áreas lesiona la pared de la arteria, lo que hace que estas áreas sean más susceptibles” a la formación de placa (*Merck Manual of Medical Information: Second Home Edition*, Merck, 2003, cap. 32).

Un *fluido newtoniano* es aquel para el cual  $\eta$  es independiente de  $dv_y/dx$ . En un *fluido no newtoniano*,  $\eta$  en (15.13) cambia cuando cambia  $dv_y/dx$ . Los gases y los líquidos no poliméricos más puros son newtonianos. Las soluciones de polímeros, los polímeros líquidos y las suspensiones coloidales son a menudo no newtonianos. Un aumento en la tasa de flujo y en  $dv_y/dx$  puede cambiar la forma de moléculas de polímeros flexibles, lo que facilita el flujo y reduce  $\eta$ .

De acuerdo con (15.13), las unidades del SI de  $\eta$  son  $\text{N m}^{-2} \text{s} = \text{Pa s} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , pues  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ . Las unidades cgs de  $\eta$  son  $\text{dyn cm}^{-2} \text{s} = \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ , y  $1 \text{ dyn cm}^{-2} \text{s}$  se denomina un **poise** (P). Como  $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$  (problema 2.6), se tiene

$$1 \text{ P} \equiv 1 \text{ dyn cm}^{-2} \text{s} = 0.1 \text{ N m}^{-2} \text{s} = 0.1 \text{ Pa s} \quad (15.14)$$

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$$

Algunos valores de  $\eta$  en centipoises para líquidos y gases a 25°C y 1 atm son

Substancia	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aceite de oliva	glicerol	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$\eta/\text{cP}$	0.60	0.89	19	80	954	0.021	0.011

Los gases son mucho menos viscosos que los líquidos. La viscosidad de líquidos por lo general disminuye con rapidez cuando aumenta la temperatura. (La melaza fluye más rápido a temperaturas mayores.) La viscosidad de líquidos aumenta con la presión creciente. La Tierra tiene un sólido núcleo interior rodeado por un núcleo exterior líquido. El núcleo exterior está a una

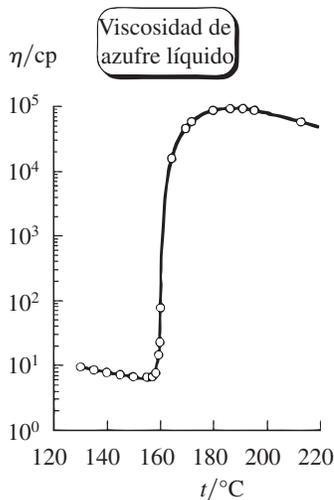
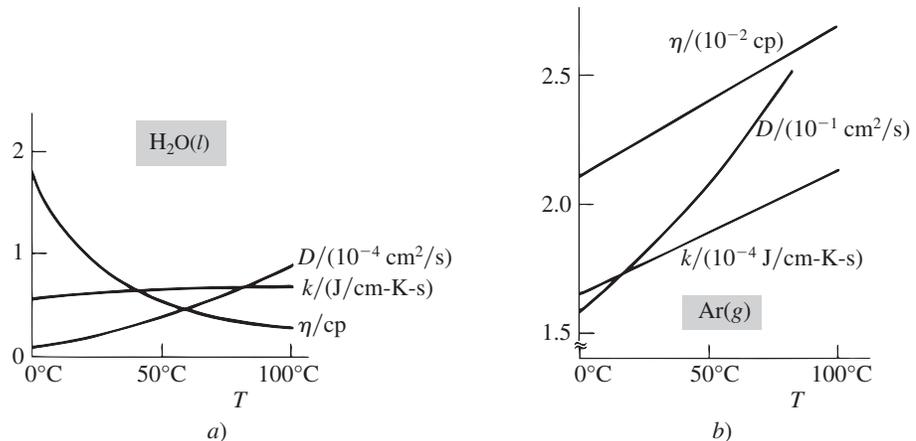
presión muy alta (1 a 3 Mbar) y apenas es un líquido; su viscosidad varía de  $2 \times 10^3$  Pas en la parte superior del núcleo interior a  $1 \times 10^{11}$  Pa s en el fondo [D. E. Smylie y A. Palmer, arxiv.org/abs/0709.3333 (2007)].

En la figura 15.7a) se grafica  $\eta$  contra  $T$  para  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 1 atm. También se grafica la conductividad térmica  $k$  del agua (sección 15.2) y el coeficiente de autodifusión  $D$  (sección 15.4). En la figura 15.7b) se grafican estas cantidades para  $\text{Ar}(g)$  a 1 atm.

Las fuertes atracciones intermoleculares en un líquido dificultan el flujo y hacen que  $\eta$  sea grande. Por tanto, los líquidos de alta viscosidad tienen puntos de ebullición elevados y calores de vaporización también elevados. Las viscosidades de los líquidos disminuyen cuanto  $T$  aumenta, debido a que la mayor energía cinética traslacional permite que las atracciones intermoleculares se superen con mayor facilidad. En gases, las atracciones intermoleculares son menos significativas para determinar  $\eta$  que en los líquidos.

**Figura 15.7**

Viscosidad  $\eta$ , conductividad térmica  $k$  y coeficiente de autodifusión  $D$  contra  $T$  a 1 atm para a)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  y b)  $\text{Ar}(g)$ .



**Figura 15.8**

Viscosidad de azufre líquido contra temperatura a 1 atm. La escala vertical es logarítmica.

En las viscosidades de los líquidos también influye la forma molecular. Los polímeros líquidos de cadena larga son muy viscosos, debido a que las cadenas se enredan entre sí, lo que dificulta el flujo. La viscosidad del azufre líquido muestra un *incremento* extraordinario de diez veces con la temperatura en el intervalo de 155 $^\circ\text{C}$  a 185 $^\circ\text{C}$  (figura 15.8). Por debajo de 150 $^\circ\text{C}$ , al azufre líquido se le pueden observar anillos de  $\text{S}_8$ . Cerca de 155 $^\circ\text{C}$ , los anillos empiezan a romperse para producir radicales  $\text{S}_8$ , los cuales se polimerizan como moléculas de cadena larga que contiene un promedio de  $10^5$  unidades de  $\text{S}_8$ .

Como  $F_y = ma_y = m(dv_y/dt) = d(mv_y)/dt = dp_y/dt$ , la ley de viscosidad de Newton (15.13) puede escribirse como

$$\frac{dp_y}{dt} = -\eta \mathcal{A} \frac{dv_y}{dx} \quad (15.15)$$

donde  $dp_y/dt$  es la tasa de cambio en el tiempo de la componente y el momento de la capa sobre un lado de una superficie en el fluido debido a su interacción con el fluido del otro lado. La explicación molecular de la viscosidad es que se debe a este transporte de momento a través de planos perpendiculares al eje  $x$  en la figura 15.6. Las moléculas en capas adyacentes del fluido tienen diferentes valores promedio de  $p_y$ , ya que las capas adyacentes se desplazan con diferentes velocidades. En gases, el movimiento molecular aleatorio trae algunas moléculas de la capa que se mueve más rápido a la capa que se mueve más lento, donde chocan con moléculas con movimiento más lento e imparten momentos adicionales a ellas, lo que tiende a acelerar la capa más lenta. De igual manera, las moléculas más lentas que se desplazan hacia la capa más rápida tienden a retardar esta capa. En líquidos, la transferencia de momento entre capas ocurre sobre todo por colisiones entre moléculas en capas adyacentes, sin transferencia real de moléculas entre capas.

### Tasa de flujo de fluidos

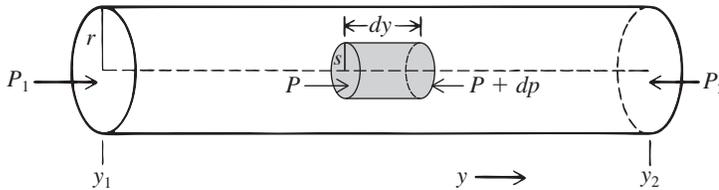
La ley de viscosidad de Newton (15.13) permite determinar la tasa de flujo de un fluido a través de un tubo. La figura 15.9 muestra un fluido que fluye en un tubo cilíndrico. La presión  $P_1$  en

el extremo izquierdo del tubo es mayor que la presión  $P_2$  en el extremo derecho, y la presión disminuye de manera continua a lo largo del tubo. La velocidad del flujo  $v_y$  es cero en las paredes (condición de no resbalamiento) y aumenta hacia el centro del tubo. Por la simetría de este último,  $v_y$  depende sólo de la distancia  $s$  desde el centro del tubo (y no del ángulo de rotación alrededor del eje del tubo); así,  $v_y$  es una función sólo de  $s$ ;  $v_y = v_y(s)$  (véase también el problema 15.13). El líquido fluye en capas cilíndricas infinitesimalmente delgadas, una capa con radio  $s$  que fluye con velocidad  $v_y(s)$ .

Mediante la ley de viscosidad de Newton, se encuentra que (véase la deducción en el problema 15.12a)  $v_y(s)$  para el flujo laminar de un fluido en un tubo cilíndrico de radio  $r$  es

$$v_y = \frac{1}{4\eta} (r^2 - s^2) \left( -\frac{dP}{dy} \right) \quad \text{flujo laminar} \quad (15.16)$$

donde  $dP/dy$  (que es negativa) es el gradiente de presión. La ecuación (15.16) muestra que  $v_y(s)$  es una función parabólica para flujo laminar en un tubo; véase la figura 15.10a). (Para flujo turbulento, hay fluctuaciones aleatorias de velocidad con el tiempo, y partes del fluido se mueven perpendicularmente al eje del tubo así como en dirección axial. El perfil de velocidad promedio en el tiempo para el flujo turbulento se observa en la figura 15.10b).



La aplicación de (15.16) a un líquido muestra que (véase el problema 15.12b), para flujo laminar (no turbulento) de un líquido en un tubo de radio  $r$ , la tasa de flujo es

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{y_2 - y_1} \quad \text{flujo laminar de líquido} \quad (15.17)$$

donde  $V$  es el volumen del líquido que pasa una sección transversal del tubo en el tiempo  $t$  y  $(P_2 - P_1)/(y_2 - y_1)$  es el gradiente de presión a lo largo del tubo (figura 15.9). La ecuación (15.17) es la **ley de Poiseuille**. [El físico francés Poiseuille (1799-1869) estaba interesado en el flujo sanguíneo en capilares y midió tasas de flujo de líquidos en tubos estrechos de vidrio. El flujo sanguíneo es un proceso complejo que no se describe del todo mediante la ley de Poiseuille. Para la biofísica del grupo sanguíneo, véase G. J. Hademenos, *American Scientist*, **85**, 226 (1997).] Advierta la fuerte dependencia de la tasa de flujo respecto del radio del tubo y la dependencia inversa de la viscosidad del fluido  $\eta$ . (Un fármaco vasodilatador como la nitroglicerina aumenta el radio de los vasos sanguíneos, lo que reduce la resistencia al flujo y la carga sobre el corazón. Esto alivia el dolor de la angina de pecho.) En un gas (supuesto ideal), la ley de Poiseuille se modifica (véase el problema 15.12c) a

$$\frac{dn}{dt} \approx \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{y_2 - y_1} \quad \text{flujo laminar isotérmico de gas ideal} \quad (15.18)$$

donde  $dn/dt$  es la tasa de flujo en moles por unidad de tiempo y  $P_1$  y  $P_2$  son las presiones de entrada y salida en  $y_1$  y  $y_2$ . La ecuación (15.18) es exacta sólo si  $P_1$  y  $P_2$  no difieren de manera considerable una de otra (véase el problema 15.13).

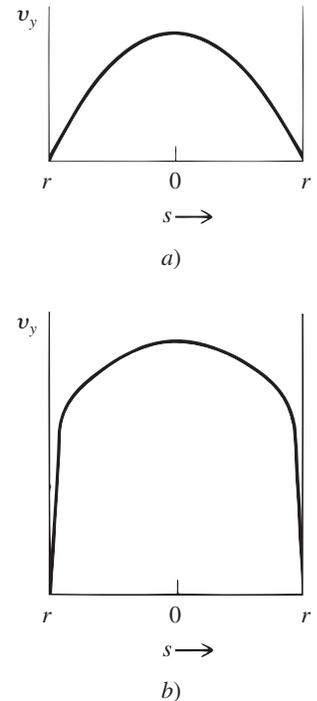
### Medición de viscosidad

La medición de la tasa de flujo a través de un tubo capilar de radio conocido permite encontrar  $\eta$  de un líquido o gas a partir de (15.17) o (15.18).

Una manera conveniente de determinar la viscosidad de un líquido es usar un **viscómetro de Ostwald** (figura 15.11). Aquí, se mide el tiempo  $t$  que tarda el nivel del líquido en descender desde la marca en A hasta la marca en B cuando el líquido fluye a través del tubo capilar. Después se rellena el viscosímetro con un líquido de viscosidad conocida y el mismo volumen de líquido que antes, y de nuevo se mide  $t$ . La presión que impulsa al líquido a través del tubo

**Figura 15.9**

Fluido que fluye en un tubo cilíndrico. La porción sombreada del fluido se usa en la deducción de la ley de Poiseuille (problema 15.12).



**Figura 15.10**

Perfiles de velocidad para flujo de fluido en un tubo cilíndrico: a) flujo laminar y b) flujo turbulento.  $s = 0$  corresponde al centro del tubo.

es  $\rho gh$  (donde  $\rho$  es la densidad del líquido,  $g$  es la aceleración gravitacional y  $h$  es la diferencia en los niveles de líquido entre los dos brazos del viscosímetro), y  $\rho gh$  sustituye a  $P_1 - P_2$  en la ley de Poiseuille (15.17). Como  $h$  varía durante el experimento, cambia la tasa de flujo. De acuerdo con (15.17), el tiempo  $t$  necesario para que un volumen dado fluya es directamente proporcional a  $\eta$  e inversamente proporcional a  $\Delta P$ . Como  $\Delta P \propto \rho$ , se tiene  $t \propto \eta/\rho$ , donde la constante de proporcionalidad depende de la geometría del viscosímetro. En consecuencia,  $\rho t/\eta$  es una constante en todas las mediciones. Para dos líquidos diferentes  $a$  y  $b$ , se tiene entonces  $\rho_a t_a/\eta_a = \rho_b t_b/\eta_b$  y

$$\frac{\eta_b}{\eta_a} = \frac{\rho_b t_b}{\rho_a t_a} \quad (15.19)$$

donde  $\eta_a$ ,  $\rho_a$  y  $t_a$ , y  $\eta_b$ ,  $\rho_b$  y  $t_b$  son las viscosidades, densidades y tiempos de flujo para los líquidos  $a$  y  $b$ . Si se conocen  $\eta_a$ ,  $\rho_a$  y  $\rho_b$  se puede determinar  $\eta_b$ .

Otra manera de determinar  $\eta$  de un líquido es medir la tasa de caída de un sólido esférico a través del líquido. La capa de fluido en contacto con la bola se mueve junto con ella (condición de no resbalamiento), y se forma un gradiente de velocidad en el fluido que rodea la esfera. Este gradiente genera una fuerza viscosa  $F_{fr}$  que se opone al movimiento de la esfera. Se encuentra que esta fuerza viscosa  $F_{fr}$  es proporcional a la velocidad  $v$  del cuerpo en movimiento (en tanto  $v$  no sea demasiado alta)

$$F_{fr} = fv \quad (15.20)$$

donde  $f$  es una constante llamada **coeficiente de fricción**. Stokes demostró que, para una esfera sólida de radio  $r$  que se mueve con una velocidad  $v$  a través de un fluido newtoniano de viscosidad  $\eta$ ,

$$F_{fr} = 6\pi\eta rv \quad (15.21)$$

en tanto  $v$  no sea demasiado alta. Esta ecuación se aplica al movimiento a través de un gas, siempre que  $r$  sea mucho mayor que la trayectoria libre media  $\lambda$  y no haya deslizamiento. Para deducir la **ley de Stokes** (15.21) véase *Bird, Stewart y Lightfoot*, pp. 132-133. (La fuerza  $F_{fr}$  sobre un sólido que se mueve a través de un fluido se denomina **arrastre**, y es de obvio interés para peces y aves. Véase S. Vogel, *Life in Moving Fluids*, 2a. ed., Princeton U. Press, 1994.)

Un cuerpo esférico que cae a través de un fluido experimenta una fuerza gravitacional descendente  $mg$ , una fuerza de fricción ascendente dada por (15.21) y una fuerza ascensional hacia arriba  $F_{asce}$  que resulta de la mayor presión del fluido debajo del cuerpo que arriba de él [ecuación (1.9)]. Para determinar  $F_{asce}$ , imagine que el cuerpo sumergido con volumen  $V$  se sustituye por fluido de volumen igual. La fuerza ascensional no depende del objeto que sube, de modo que la fuerza ascensional sobre el fluido del volumen  $V$  es igual a la del objeto sumergido original. Sin embargo, el fluido está en reposo, de manera que la fuerza ascensional hacia arriba sobre él es igual a la fuerza gravitacional hacia abajo, que es su peso. Por tanto, un objeto de volumen  $V$  sumergido en un fluido asciende en virtud de una fuerza igual al peso del fluido del volumen  $V$ . Éste es el **principio de Arquímedes** (quien, según se dice, lo descubrió cuando se bañaba).

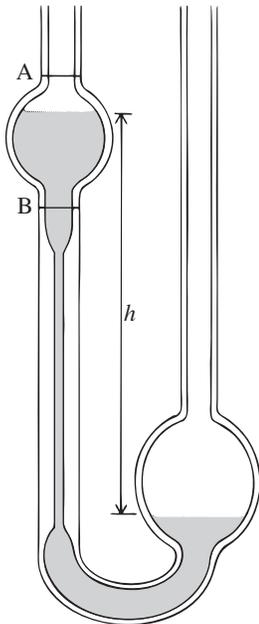
Sea  $m_{fl}$  la masa de fluido del volumen  $V$ . La esfera que cae alcanza una velocidad terminal en la cual las fuerzas descendente y ascendente están en equilibrio. Al igualar las fuerzas descendente y ascendente sobre la esfera, se tiene  $mg = 6\pi\eta rv + m_{fl}g$  y

$$\begin{aligned} 6\pi\eta rv &= (m - m_{fl})g = (\rho - \rho_{fl})gV = (\rho - \rho_{fl})g\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \\ v &= 2(\rho - \rho_{fl})gr^2/9\eta \end{aligned} \quad (15.22)$$

donde  $\rho$  y  $\rho_{fl}$  son las densidades de la esfera y del fluido, respectivamente. La medición de la velocidad terminal de caída permite encontrar  $\eta$ .

### Teoría cinética de la viscosidad de gases

La deducción de la teoría cinética de  $\eta$  para gases es muy similar a la de la conductividad térmica, excepto que se transporta el momento [ecuación (15.15)] y no la energía calorífica. Se sustituye  $dq$  por  $dp_y$  y  $\varepsilon$  por  $mv_y$  en (15.4), y se obtiene



**Figura 15.11**

Viscosímetro de Ostwald. Se mide el tiempo que el líquido tarda en caer del nivel A al nivel B. La diferencia de presión que impulsa al líquido a través del tubo es  $\rho gh$ , donde  $h$  muestra la diferencia de altura,  $\rho$  y  $g$  son la densidad del líquido y la aceleración gravitacional.

$$dp_y = \frac{1}{4}(N/V)\langle v \rangle \mathcal{A}(mv_{y,-} - mv_{y,+}) dt$$

donde  $mv_{y,-}$  es el momento y de una molécula en el plano en  $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$  (figura 15.4) y  $mv_{y,+}$  es la cantidad correspondiente para el plano  $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$ ;  $dp_y$  es el flujo de momento neto a través de la superficie de área  $\mathcal{A}$  en el tiempo  $dt$ . Se tiene  $dv_y = (dv_y/dx)dx = -(dv_y/dx) \cdot \frac{4}{3}\lambda$  [ecuación (15.6)], donde  $dv_y = v_{y,-} - v_{y,+}$ . Asimismo,  $Nm/V = \rho$ , donde  $m$  es la masa de una molécula. En consecuencia,

$$dp_y/dt = -\frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda \mathcal{A}(dv_y/dx) \quad (15.23)$$

La comparación con la ley de viscosidad de Newton  $dp_y/dt = -\eta\mathcal{A}(dv_y/dx)$  [ecuación (15.15)] da

$$\eta \approx \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.24)$$

Debido al carácter tan general de las suposiciones 2 a 4 de la sección 15.2, el coeficiente en (15.24) es erróneo. El resultado riguroso para moléculas de esfera sólida es (*Present*, sección 11-2)

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \rho\langle v \rangle \lambda = \frac{5}{16\pi^{1/2}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d^2} \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.25)$$

donde (14.47) y (14.67) para  $\langle v \rangle$  y  $\lambda$ , y se usó  $PM = \rho RT$ .

### EJEMPLO 15.1 Viscosidad y diámetro molecular

La viscosidad de HCl(g) a 0°C y 1 atm es 0.0131 cP. Calcule el diámetro de esfera sólida de una molécula de HCl.

El uso de  $1 \text{ P} = 0.1 \text{ N s m}^{-2}$  [ecuación (15.14)] da  $\eta = 1.31 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$ . La sustitución en (15.25) produce

$$d^2 = \frac{5}{16\pi^{1/2}} \frac{[(36.5 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273 \text{ K})]^{1/2}}{(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.31 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2})}$$

$$d^2 = 2.03 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \quad \text{y} \quad d = 4.5 \times 10^{-10} \text{ m} = 4.5 \text{ \AA}$$

#### Ejercicio

La viscosidad de vapor de agua a 100°C y 1 bar es 123  $\mu\text{P}$ . Calcule el diámetro de esfera sólida de una molécula de H<sub>2</sub>O. (*Respuesta:* 4.22  $\text{\AA}$ .)

#### Ejercicio

Demuestre que (15.25) y (15.12) predicen que  $k = (C_{v,m} + \frac{9}{4}R)\eta/M$  para un gas de moléculas de esfera sólida.

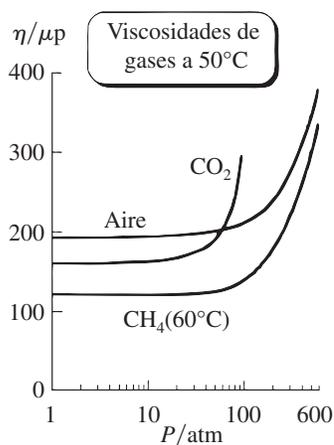
Algunos diámetros moleculares de esfera sólida calculados a partir de (15.25) con  $\eta$  a 0°C y 1 atm son:

Molécula	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
$d/\text{\AA}$	2.2	2.7	3.7	3.6	4.1	4.9	3.2	4.6

(15.26)

Debido a que el modelo de esfera sólida es una representación deficiente de las fuerzas intermoleculares, los valores de  $d$  calculados a partir de (15.25) varían con la temperatura (problema 15.15).

La ecuación (15.25) predice que la viscosidad de un gas se incrementa con la temperatura creciente y que es independiente de la presión. Ambas predicciones son sorprendentes, pues (por analogía con líquidos) se podría esperar que el gas fluyese con mayor facilidad en  $T$  superior y con menor facilidad en  $P$  más alta.



**Figura 15.12**

Viscosidades contra  $P$  para algunos gases a 50°C.

Cuando Maxwell dedujo (15.24) en 1860, virtualmente no había datos sobre dependencias de la temperatura y presión de las viscosidades de gases, por lo que Maxwell y su esposa Katherine (su apellido de soltera era Dewar) midieron  $\eta$  como función de  $T$  y  $P$  para gases. (En una postal a un colega científico, Maxwell escribió: “Mi mejor  $\frac{1}{2}$ , quien realizó todo el trabajo real de la teoría cinética en el presente, está ocupada en otras investigaciones. Cuando ella termine, te informaré acerca de tu pregunta [acerca de datos experimentales.]”). Los resultados experimentales fueron que desde luego  $\eta$  de un gas se incrementaba con  $T$  creciente y era en esencia independiente de  $P$ . Esto proporcionó una fuerte primera confirmación de la teoría cinética.

Igual que con la conductividad térmica,  $\eta$  aumenta con  $T$  sustancialmente más rápido que la predicción  $T^{1/2}$  de (15.25), debido a la generalidad del modelo de esfera sólida. Por ejemplo, la figura 15.7b) muestra un aumento casi lineal con  $T$  para Ar(g). Un modelo más realista de las fuerzas intermoleculares que el modelo de esfera sólida da una mejor concordancia con los experimentos (Poling, Prausnitz y O’Connell, cap. 9).

Los datos para  $\eta$  (en micropoises) se grafican contra  $P$  en la figura 15.12 para algunos gases a 50°C. Como con  $k$ , la viscosidad es casi independiente de  $P$  hasta 50 o 100 atm. En presiones muy bajas, donde la trayectoria libre media es comparable o más grande que las dimensiones del recipiente, no se cumple la ley de viscosidad de Newton (15.13). (Véase Kauzmann, p. 207.)

En líquidos (a diferencia de los gases) no hay una teoría satisfactoria que permita predecir viscosidades. Los métodos de estimación empíricos ofrecen predicciones deficientes de las viscosidades de líquidos (véase Poling, Prausnitz y O’Connell, cap. 9).

### Viscosidad de soluciones de polímero

Una molécula de polímero sintético de cadena larga suele existir en solución como *espiral aleatoria*. Existe una rotación casi libre en torno a los enlaces individuales de la cadena, por lo que de manera aproximada se puede imaginar que el polímero está compuesto de un gran número de enlaces con orientaciones aleatorias entre enlaces adyacentes. Esta imagen es esencial, la misma que el movimiento aleatorio de una partícula sometida a movimiento browniano, con cada “paso” del movimiento browniano correspondiente a un enlace de cadena. Una espiral aleatoria de polímero se asemeja por tanto a la trayectoria de una partícula que experimenta el movimiento browniano (figura 3.14). El grado de compatibilidad de la espiral depende de las intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares entre el polímero y las moléculas de solvente según se comparan con las fuerzas entre dos partes de la cadena del polímero. Por tanto, la compatibilidad varía de solvente a solvente para un polímero dado.

Se espera que la viscosidad de una solución de polímero dependa del tamaño y forma (y en consecuencia del peso molecular y el grado de compatibilidad) de las moléculas de polímero en la solución. Si sólo se considera un tipo dado de polímero sintético en un solvente determinado, entonces el grado de compatibilidad permanece igual, y el peso molecular del polímero se determina mediante mediciones de viscosidad. Las soluciones de polietileno  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  mostrarán diferentes propiedades de viscosidad en un solvente dado, según el grado de polimerización  $n$ .

La *viscosidad relativa* (o *cociente de viscosidad*)  $\eta_r$  de una solución de polímero se define como  $\eta_r \equiv \eta/\eta_A$ , donde  $\eta$  y  $\eta_A$  son las viscosidades de la solución y el solvente puro A. Advierta que  $\eta_r$  es un número adimensional. Desde luego,  $\eta_r$  depende de la concentración, y se acerca a 1 en el límite de dilución infinita. La adición de un polímero a un solvente aumenta la viscosidad, por lo que  $\eta_r$  es mayor que 1. Como las soluciones de polímero son a menudo no newtonianas, sus viscosidades se miden en tasas bajas de flujo, de modo que la tasa de flujo tiene un pequeño efecto en la forma molecular y en la viscosidad.

La *viscosidad intrínseca* (o *número de viscosidad límite*)  $[\eta]$  de una solución de polímero es

$$[\eta] \equiv \lim_{\rho_B \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\rho_B} \quad \text{donde } \eta_r \equiv \eta/\eta_A \quad (15.27)$$

donde  $\rho_B \equiv m_B/V$  es la concentración de masa [ecuación (9.2)] del polímero, con  $m_B$  y  $V$  como la masa del polímero en la solución y su volumen. Se encuentra que  $[\eta]$  depende del solvente así como del polímero. En 1942, Huggins mostró que  $(\eta_r - 1)/\rho_B$  es una función lineal de  $\rho_B$  en soluciones diluidas, por lo que una gráfica de  $(\eta_r - 1)/\rho_B$  contra  $\rho_B$  permite obtener  $[\eta]$  por extrapolación a  $\rho_B = 0$ .

Los datos experimentales muestran que, en un tipo dado de polímero sintético en una solución determinada, se cumple bien la siguiente relación con temperatura fija:

$$[\eta] = K(M_B/M^\circ)^a \quad (15.28)$$

donde  $M_B$  es la masa molar del polímero,  $K$  y  $a$  son constantes empíricas y  $M^\circ \equiv 1$  g/mol. Por ejemplo, para poli-isobutileno en benceno a 24°C, se encuentra que  $a = 0.50$  y  $K = 0.083$  cm<sup>3</sup>/g. Por lo general,  $a$  se encuentra entre 0.5 y 1.1. (Se tabulan datos de polímeros sintéticos en J. Brandrup *et al.*, *Polymer Handbook*, 4a. ed., Wiley, 1999). Para aplicar (15.28) primero deben determinarse  $K$  y  $a$  para el polímero y el solvente con muestras de polímero cuyos pesos moleculares se hayan encontrado mediante algún otro método (como mediciones de presión osmótica). Una vez que se conocen  $K$  y  $a$ , la masa molar de una muestra dada del polímero se determina mediante mediciones de viscosidad.

Una proteína particular tiene un peso molecular definido. En cambio, la preparación de un polímero sintético produce moléculas con una distribución de pesos moleculares, pues la terminación de cadena ocurre con cualquier longitud.

Sean  $n_i$  y  $x_i$  el número de moles y la fracción molar de la especie de polímero  $i$  con masa molar  $M_i$  presente en una muestra de polímero. La **masa molar promedio en número**  $M_n$  de la muestra se define mediante las ecuaciones (12.32) y (12.33) como  $M_n \equiv m/n = \sum_i x_i M_i$ , donde la suma incluye todas las especies de polímeros, y  $m$  y  $n$  son la masa total y el número total de moles de material polimérico.

En  $M_n$ , la masa molar de cada especie tiene un factor de ponderación dado por  $x_i$ , su fracción molar;  $x_i$  es proporcional al número relativo de moléculas  $i$  presentes. En la **masa molar promedio en peso** (o **en masa**)  $M_w$ , la masa molar de cada especie tiene un factor de ponderación dado por  $w_i$ , su fracción en masa (o peso) en la mezcla de polímero, donde  $w_i \equiv m_i/m$  ( $m_i$  es la masa de la especie  $i$  presente en la mezcla). Así,

$$M_w \equiv \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i x_i M_i^2}{\sum_i x_i M_i} \quad (15.29)$$

Para un polímero con una distribución de pesos moleculares, la ecuación (15.28) produce una **masa molar promedio de viscosidad**  $M_v$ , donde  $M_v = [\sum_i w_i M_i^a]^{1/a}$ .

## 15.4 DIFUSIÓN Y SEDIMENTACIÓN

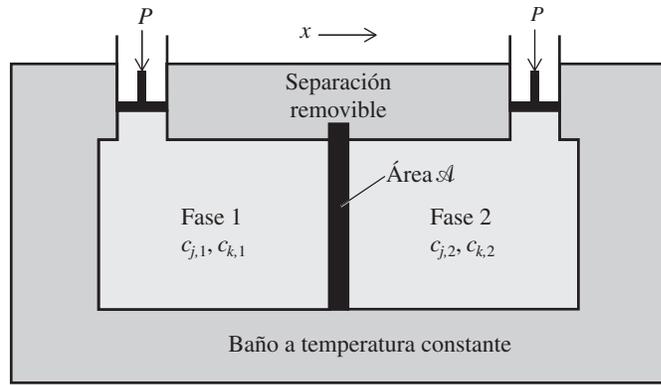
### Difusión

La figura 15.13 muestra dos fases de fluido 1 y 2 separadas por una partición impermeable removible. El sistema se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes. Cada fase contiene sólo sustancias  $j$  y  $k$  pero con diferentes concentraciones molares iniciales:  $c_{j,1} \neq c_{j,2}$  y  $c_{k,1} \neq c_{k,2}$ , donde  $c_{j,1}$  es la concentración de  $j$  en la fase 1. Una o ambas bases pueden ser puras. Cuando se quita la partición, las dos fases están en contacto, y el movimiento molecular aleatorio de las moléculas  $j$  y  $k$  reduce y a la larga elimina las diferencias de concentración entre las dos soluciones. Esta reducción espontánea en las diferencias de concentración es la **difusión**.

La difusión es un movimiento macroscópico de componentes de un sistema producto de diferencias de concentración. Si  $c_{j,1} < c_{j,2}$ , hay un flujo neto de  $j$  de la fase 2 a la fase 1, y un flujo neto de  $k$  de la fase 1 a la 2. Este flujo continúa hasta que las concentraciones y potenciales químicos de  $j$  y  $k$  sean constantes en toda la celda. La difusión difiere del flujo macroscópico total que surge de las diferencias de presión (sección 15.3). En el flujo total en la dirección  $y$  (figura 15.9), las moléculas que fluyen tienen una componente adicional de velocidad  $v_y$ , que se superpone a la distribución aleatoria de velocidades. En la difusión, todas las moléculas tienen sólo velocidades aleatorias. Sin embargo, debido a que la concentración  $c_j$  a la derecha de un plano perpendicular a la dirección de difusión es mayor que la concentración a la izquierda de este plano, más moléculas  $j$  cruzan este plano desde la derecha que desde la izquierda, lo que da un flujo neto de  $j$  de derecha a izquierda. La figura 15.14 muestra cómo varía el perfil de concentración  $j$  a lo largo de la celda de difusión con el tiempo durante un experimento de difusión.

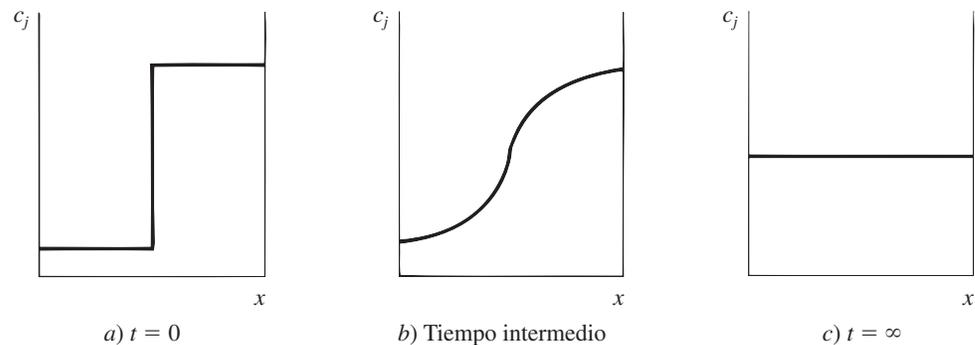
**Figura 15.13**

Cuando se retira la separación, ocurre la difusión.



**Figura 15.14**

Perfiles de concentración durante un experimento de difusión.



El experimento muestra que se cumplen las siguientes ecuaciones en la difusión:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} \mathcal{A} \frac{dc_j}{dx} \quad \text{y} \quad \frac{dn_k}{dt} = -D_{kj} \mathcal{A} \frac{dc_k}{dx} \quad (15.30)$$

En (15.30), que es la **primera ley de difusión de Fick**,  $dn_j/dt$  es la tasa de flujo neta de  $j$  (en moles por tiempo unitario) a través de un plano  $P$  de área  $\mathcal{A}$  perpendicular al eje  $x$ ;  $dc_j/dx$  es el valor en el plano  $P$  de la tasa de cambio de la concentración molar de  $j$  respecto de la coordenada  $x$ , y  $D_{jk}$  se denomina el **coeficiente de difusión (mutua)**. La tasa de difusión es proporcional a  $\mathcal{A}$  y al gradiente de concentración. Conforme el tiempo avanza,  $dc_j/dx$  cambia en un plano dado, hasta llegar a cero. Entonces la difusión se detiene.

El coeficiente de difusión  $D_{jk}$  es una función del estado local del sistema y depende por tanto de  $T$ ,  $P$  y la composición local de la solución. En un experimento de difusión, se miden las concentraciones como funciones de la distancia  $x$  en diversos tiempos  $t$ . Si las dos soluciones difieren de modo sustancial en las concentraciones iniciales, entonces, como los coeficientes de difusión son funciones de la concentración,  $D_{jk}$  varía de manera considerable con la distancia  $x$  a lo largo de la celda de difusión y con el tiempo conforme cambian las concentraciones, por lo que el experimento produce algún tipo de promedio complicado  $D_{jk}$  en las concentraciones implicadas. Si las concentraciones iniciales en la fase 1 se acercan a las de la fase 2, puede ignorarse la variación de  $D_{jk}$  con la concentración y se obtiene un valor de  $D_{jk}$  correspondiente a la composición promedio de 1 y 2.

Si las soluciones 1 y 2 se mezclan sin cambio de volumen, entonces puede demostrarse (problema 15.31) que  $D_{jk}$  y  $D_{kj}$  en (15.30) son iguales:  $D_{jk} = D_{kj}$ . En gases, los cambios de volumen son despreciables para una mezcla con  $T$  y  $P$  constantes. En líquidos, los cambios de volumen en mezcla no siempre son despreciables, pero al tener soluciones 1 y 2 que difieren sólo de manera ligera en composición, se puede satisfacer la condición de cambio de volumen ignorable.

Para un par dado de gases, se encuentra que  $D_{jk}$  varía sólo un poco con la composición, aumenta cuando  $T$  crece y disminuye cuando  $P$  aumenta. Los siguientes son valores de varios pares de gases a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm:

Par de gases	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	He-Ar	O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	CO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
$D_{jk}/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	0.70	0.64	0.18	0.14	0.15	0.12

En soluciones líquidas,  $D_{jk}$  varía en gran medida con la composición y aumenta cuando  $T$  decrece. La figura 15.15 grafica  $D_{jk}$  contra la fracción molar de etanol en soluciones de H<sub>2</sub>O-etanol a 25°C y 1 atm. Los valores en  $x(\text{etanol}) = 0$  y 1 son extrapolaciones.

Considere que  $D_{iB}^\infty$  denota el valor de  $D_{iB}$  para una solución muy diluida de soluto  $i$  en solvente B. Por ejemplo, la figura 15.15 da  $D_{\text{H}_2\text{O},\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\infty = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 25°C y 1 atm. Algunos valores de  $D^\infty$  a 25°C y 1 atm para el solvente H<sub>2</sub>O son:

$i$	N <sub>2</sub>	LiBr	NaCl	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	sacarosa	hemoglobina
$10^5 D_{i,\text{H}_2\text{O}}^\infty/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	1.6	1.4	2.2	0.56	0.52	0.07

Los coeficientes de difusión mutuos para sólidos dependen de la concentración y crecen con rapidez cuando  $T$  aumenta. Algunos coeficientes de difusión de fase sólida a 1 atm son:

$i\text{-B}$	Bi-Pb	Sb-Ag	Al-Cu	Ni-Cu	Ni-Cu	Cu-Ni
Temperatura	20°C	20°C	20°C	630°C	1 025°C	1 025°C
$D_{iB}^\infty/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$10^{-16}$	$10^{-21}$	$10^{-30}$	$10^{-13}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$

Suponga que las soluciones 1 y 2 en la figura 15.13 tienen la misma composición ( $c_{j,1} = c_{j,2}$  y  $c_{k,1} = c_{k,2}$ ), y que se añade una cantidad diminuta de especies  $j$  marcadas radiativamente a la solución 2. El coeficiente de difusión de la mezcla marcada  $j$  —que en otro caso sería homogénea— de  $j$  y  $k$  se denomina **coeficiente de difusión de trazador**  $D_{Tj}$  de  $j$  en la mezcla. Si  $c_{k,1} = 0 = c_{k,2}$ , entonces se está midiendo el coeficiente de difusión de una cantidad diminuta de  $j$  marcada radiativamente en  $j$  pura. Éste es el **coeficiente de autodifusión**  $D_{jj}$ .

Para mezclas líquidas de octano ( $o$ ) y dodecano ( $d$ ) a 60°C y 1 atm, la figura 15.16 grafica el coeficiente de difusión mutua  $D_{od} = D_{do}$  y los coeficientes de difusión de trazador  $D_{T,o}$  y  $D_{T,d}$  contra la fracción molar de octano  $x_o$ . Observe que el coeficiente de difusión trazador  $D_{T,o}$  de octano en la mezcla tiende al coeficiente de autodifusión  $D_{oo}$  en el límite cuando  $x_o \rightarrow 1$  y tiende al coeficiente de difusión mutuo de dilución infinita  $D_{od}^\infty$  cuando  $x_o \rightarrow 0$ .

Algunos coeficientes de autodifusión de 1 atm son:

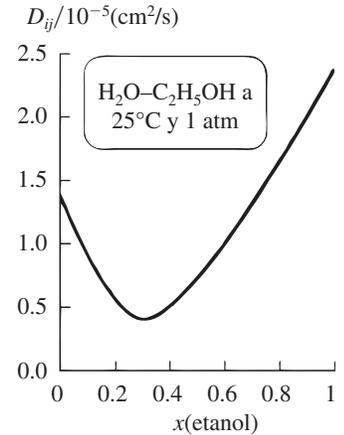
Gas (0°C)	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Xe
$D_{jj}/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	1.5	0.19	0.15	0.12	0.10	0.09	0.05
Líquido (25°C)	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Hg	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
$10^5 D_{jj}/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	2.4	2.2	1.7	2.3	1.0	0.6	

Los coeficientes de difusión a 1 atm y 25°C son por lo común  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para gases y  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para líquidos; son en extremo pequeños para sólidos.

### Desplazamiento neto de moléculas que se difunden

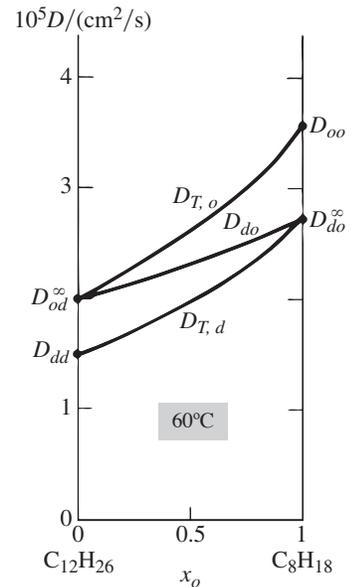
Una primera objeción a la teoría cinética de los gases fue que si de verdad consistían en moléculas que se movían con cierta libertad a velocidades supersónicas, la mezcla de gases ocurriría de manera casi instantánea; esto por lo general no sucede. Si un conferenciante de química genera Cl<sub>2</sub>, se necesitaría un par de minutos para que aquellos en el fondo de la sala oleran el gas. La razón de que la mezcla de gases sea lenta en relación con las velocidades de las moléculas de gas es que, en presiones comunes, una molécula de gas se desplaza sólo una distancia muy corta (alrededor de  $10^{-5} \text{ cm}$  a 1 atm y 25°C; véase la sección 14.7) antes de chocar con otra molécula; en cada choque cambia la dirección de movimiento, y cada molécula tiene una trayectoria de zigzag (figura 3.14). El movimiento neto en cualquier dirección dada es muy pequeño debido a estos cambios continuos en la dirección.

¿Cuánto avanza en promedio una molécula que experimenta movimiento de difusión aleatorio en una dirección dada en el tiempo  $t$ ? Para una molécula que se difunde, sea  $\Delta x$  la dis-



**Figura 15.15**

Coeficiente de difusión mutua contra composición para soluciones de agua-etanol a 25°C y 1 atm.



**Figura 15.16**

Coeficientes de difusión de trazador  $D_{T,d}$  y  $D_{T,o}$ , y coeficiente de difusión mutua  $D_{do}$  contra composición para soluciones líquidas de octano ( $o$ ) más dodecano ( $d$ ) a 60°C y 1 atm [datos de A. L. van Geet y A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 238 (1964)].

tancia neta en la dirección  $x$  que ocurre en el tiempo  $t$ . Como el movimiento es aleatorio, es tan probable que  $\Delta x$  sea positiva como negativa, por lo que el valor promedio  $\langle \Delta x \rangle$  es cero (en tanto ninguna pared frontera impida la difusión en una dirección particular). Por tanto,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  se considera el promedio del cuadrado del desplazamiento  $x$ . En 1905, Einstein demostró que

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2Dt \quad (15.31)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Hay una deducción de la **ecuación de Einstein-Smoluchowski** (15.31) en *Kennard*, pp. 286-287. Véase también el problema 15.32.

La cantidad

$$(\Delta x)_{\text{rms}} \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad (15.32)$$

es el desplazamiento neto cuadrático medio de una molécula que se difunde en la dirección  $x$  y el tiempo  $t$ . Si se toma  $t$  como 60 s y  $D$  como  $10^{-1}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-20}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , se encuentra que los desplazamientos  $x$  rms habituales en 1 min de moléculas a temperatura ambiente y 1 atm son sólo de 3 cm en gases, 0.03 cm en líquidos y menos de 1 Å en sólidos. En 1 min, una molécula de gas común de peso molecular 30 recorre una distancia total de  $3 \times 10^6$  cm a temperatura y presión ambiente [ecuación (14.48)], pero su desplazamiento neto rms en cualquier dirección dada es sólo de 3 cm, debido a los choques. Desde luego, hay una distribución de valores de  $\Delta x$ , y muchas moléculas se desplazan una distancia más corta o más larga que  $(\Delta x)_{\text{rms}}$ . Esta distribución resulta gaussiana (figura 15.17), por lo que una fracción sustancial de moléculas recorre 2 o 3 veces  $(\Delta x)_{\text{rms}}$ , pero una fracción insignificante se desplaza 7 u 8 veces  $(\Delta x)_{\text{rms}}$ . En el problema 15.34 hay una simulación de hoja de cálculo de la difusión.

Si  $(\Delta x)_{\text{rms}}$  es sólo 3 cm en 1 min en un gas con  $T$  y  $P$  ambientes, ¿por qué un estudiante en el fondo de la sala huele el  $\text{Cl}_2$  generado al frente en sólo un par de minutos? La respuesta es que, en condiciones sin control, las corrientes de convección debidas a las diferencias de presión y densidad son mucho más eficaces para mezclar gases que la difusión.

Aunque la difusión en líquidos es lenta en escala macroscópica, es muy rápida en la escala de distancias de células biológicas. Un coeficiente de difusión característico de una proteína en agua a temperatura corporal es  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , y un diámetro característico de una célula eucariótica (con núcleo) es  $10^{-3}$  cm =  $10^5$  Å. El tiempo característico para que una molécula de proteínas difunda esta distancia está dado por la ecuación (15.31) como  $t = (10^{-3} \text{ cm})^2 / (2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}) = 0.5$  s. Las células nerviosas llegan a medir 100 cm de longitud, y la difusión de un compuesto químico claramente no sería una forma eficaz de transmitir una señal a lo largo de una neurona. Sin embargo, mediante la difusión de ciertos compuestos químicos (neurotransmisores) se transmiten señales de una neurona a otra por una brecha (sinapsis) muy corta (por lo común, 500 Å) entre ellas.

### Movimiento browniano

La difusión resulta del movimiento térmico aleatorio de moléculas. Este movimiento aleatorio se observa de manera indirecta por su efecto en partículas coloidales suspendidas en un fluido. Estas partículas experimentan un movimiento browniano aleatorio (sección 3.7) como resultado de fluctuaciones microscópicas en la presión en el fluido. El movimiento browniano es la danza perpetua de las moléculas hecha visible. La partícula coloidal se considera una “molécula” gigante, y su movimiento browniano es en realidad un proceso de difusión.

Una partícula coloidal de masa  $m$  en un fluido de viscosidad  $\eta$  experimenta una fuerza variable en el tiempo  $\mathbf{F}(t)$  debido a colisiones aleatorias con moléculas del fluido. Sea  $F_x(t)$  la componente  $x$  de esta fuerza aleatoria. Además, la partícula experimenta una fuerza de fricción  $\mathbf{F}_{\text{fr}}$  que resulta de la viscosidad del líquido y que se opone al movimiento de la partícula. La componente  $x$  de  $\mathbf{F}_{\text{fr}}$  está dada por la ecuación (15.20) como  $F_{\text{fr},x} = -fv_x = -f(dx/dt)$ , donde  $f$  es el coeficiente de fricción. El signo menos se debe a que, cuando  $v_x$  (la componente de velocidad  $x$  de la partícula) es positiva,  $F_{\text{fr},x}$  está en la dirección  $x$  negativa. La segunda ley de Newton  $F_x = ma_x = m(d^2x/dt^2)$ , cuando se multiplica por  $x$ , produce

$$xF_x(t) - fx(dx/dt) = mx(d^2x/dt^2) \quad (15.33)$$

Einstein promedió (15.33) sobre muchas partículas coloidales. Supuso que las partículas coloidales tienen una energía cinética promedio igual a la energía traslacional promedio  $\frac{3}{2}kT$  de

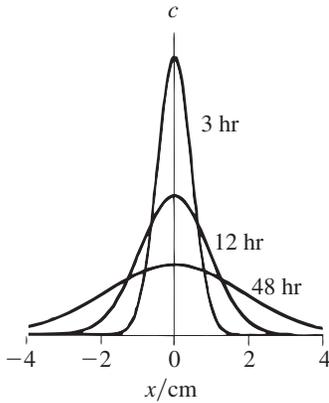


Figura 15.17

Difusión de un soluto con  $D = 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , el valor característico en un líquido. El soluto se localiza en un principio en el plano  $x = 0$ , y se muestra su distribución en la dirección  $x$  después de 3, 12 y 38 horas.

las moléculas del fluido circundante [ecuación (14.15)], y observó que el desplazamiento al cuadrado promedio en la dirección  $x$  aumentaba con el tiempo de acuerdo con

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2kTf^{-1}t \quad (15.34)$$

La deducción de (15.34) a partir de (15.33) se describe en el problema 15.30.

Si las partículas coloidales son esferas cada una con radio  $r$ , entonces la ley de Stokes (15.21) da  $|F_{\text{fr},x}| = 6\pi\eta r v_x$  y el coeficiente de fricción es  $f = 6\pi\eta r$ . La ecuación (15.34) se convierte en

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{kT}{3\pi\eta r} t \quad \text{partículas esféricas} \quad (15.35)$$

Einsten dedujo la ecuación (15.35) en 1905, y Perrin la verificó de manera experimental. La medición de  $\langle(\Delta x)^2\rangle$  para partículas coloidales de tamaño reducido permite calcular  $k = R/N_A$  y, en consecuencia, determinar la constante de Avogadro.

### Teoría de difusión en líquidos

Considere una solución muy diluida del soluto  $i$  en el solvente B. La ecuación de Einstein-Smoluchowski (15.31) proporciona el desplazamiento  $x$  cuadrático medio de una molécula  $i$  en tiempo  $t$  como  $\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_{iB}^\infty t$ , donde  $D_{iB}^\infty$  es el coeficiente de difusión de una solución muy diluida de  $i$  en B. La ecuación (15.34) produce  $\langle(\Delta x)^2\rangle = (2kT/f)t$ . Por tanto,  $(2kT/f)t = 2D_{iB}^\infty t$ , o

$$D_{iB}^\infty = kT/f \quad (15.36)$$

donde  $f$  es el coeficiente de fricción [ecuación (15.20)] para el movimiento de moléculas  $i$  del solvente B. La ecuación (15.36) es la *ecuación de Nernst-Einstein*.

La aplicación de concepto macroscópico de una fuerza resistiva viscosa al movimiento de una partícula de tamaño coloidal a través de un fluido es válida, pero su aplicación al movimiento de moléculas individuales a través de un fluido, plantea dudas a menos que las moléculas de soluto sean mucho más grandes que las moléculas del solvente, por ejemplo, una solución de un polímero en agua. Por tanto, (15.36) no es rigurosa.

Si se supone que las moléculas  $i$  son esféricas con radio  $r_i$  y que la ley de Stokes (15.21) es aplicable al movimiento de moléculas  $i$  a través del solvente B, entonces  $f = 6\pi\eta_B r_i$  y (15.36) se vuelve

$$D_{iB}^\infty \approx \frac{kT}{6\pi\eta_B r_i} \quad \text{para } i \text{ esférica, } r_i > r_B, \text{ solución líquida} \quad (15.37)$$

La ecuación (15.37) es la **ecuación de Stokes-Einstein**. Como se observó después de (15.21), la ley de Stokes no es válida para el movimiento en gases cuando  $r$  es muy pequeño, por lo que (15.37) se aplica sólo a líquidos.

Es posible esperar que (15.37) funcione mejor cuando  $r_i$  es sustancialmente mayor que  $r_B$ . El uso de la ley de Stokes supone que no hay deslizamiento en la superficie de la partícula que se difunde. La dinámica de fluidos muestra que cuando el fluido no tiende a pegarse a la superficie de la partícula que se difunde, la ley de Stokes se sustituye por  $F_{\text{fr}} = 4\pi\eta_B r_i v_i$ . Los datos de los coeficientes de difusión en solución indican que, en moléculas de soluto de tamaño similar a las de las moléculas del solvente, el 6 en la ecuación (15.37) debe sustituirse por un 4:

$$D_{iB}^\infty \approx \frac{kT}{4\pi\eta_B r_i} \quad \text{para } i \text{ esférica, } r_i \approx r_B, \text{ solución líquida.} \quad (15.38)$$

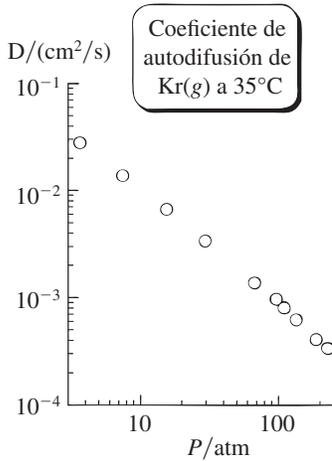
Para  $r_i < r_B$ , el 4 debe sustituirse por un número menor.

Un estudio de los coeficientes de difusión en agua [J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, **47**, 261 (1970)] mostró que (15.37) y (15.38) funcionan sorprendentemente bien. Los radios moleculares se calcularon a partir de los radios de van der Waals de los átomos.

Hay una ecuación teórica del coeficiente de autodifusión  $D_{jj}$  en un líquido puro en el problema 15.26.

### Teoría cinética de difusión en gases

La teoría cinética de la trayectoria libre media de difusión en gases es similar a la de la conductividad térmica y viscosidad, salvo que se transporta materia, y no energía ni momento. Considere



**Figura 15.18**

Coeficiente de autodifusión de Kr(g) a 35°C contra  $P$ . Ambas escalas son logarítmicas.

primero una mezcla de la especie  $j$  con un trazador isotópico de la especie  $j^\#$ , que tiene el mismo diámetro y casi la misma masa que  $j$ . Considere que hay un gradiente de concentración  $dc^\#/dx$  de  $j^\#$ . Las moléculas de  $j^\#$  cruzan un plano en  $x_0$  viniendo desde la izquierda y desde la derecha. Se toma la concentración de moléculas  $j^\#$  que cruzan desde cualquier lado como la concentración en el plano donde (en el promedio), realizan su último choque. Estos planos están a una distancia  $\frac{2}{3}\lambda$  de  $x_0$  (sección 15.2). El número de moléculas que se mueven hacia el plano  $x_0$  en el tiempo  $dt$  desde un lado es  $\frac{1}{4}(N/V)\langle v \rangle \mathcal{A} dt$  [ecuación (14.56)]. Como  $N/V = N_A n/V = N_A c$ , el número neto de moléculas  $j^\#$  que cruza el plano  $x_0$  en el tiempo  $dt$  es

$$dN^\# = \frac{1}{4}\langle v \rangle \mathcal{A} N_A (c_-^\# - c_+^\#) dt \quad (15.39)$$

donde  $c_-^\#$  y  $c_+^\#$  son las concentraciones de  $j^\#$  en los planos  $x_0 - \frac{2}{3}\lambda$  y  $x_0 + \frac{2}{3}\lambda$ . Se tiene  $c_-^\# - c_+^\# = dc^\# = (dc^\#/dx) dx = -(dc^\#/dx)\frac{4}{3}\lambda$ , y (15.39) se convierte en

$$\frac{dn^\#}{dt} = -\frac{1}{3}\lambda\langle v \rangle \mathcal{A} \frac{dc^\#}{dx} \quad (15.40)$$

La comparación con la ley de Fick (15.30) da para el coeficiente de autodifusión

$$D_{jj} \approx \frac{1}{3}\lambda\langle v \rangle \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.41)$$

Como es usual, el coeficiente numérico es erróneo, y un tratamiento riguroso da para esferas sólidas (*Present*, sección 8-3)

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16}\lambda\langle v \rangle = \frac{3}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2} \frac{1}{d^2(N/V)} \quad \text{esferas sólidas} \quad (15.42)$$

donde se usaron (14.67) y (14.47) para  $\lambda$  y  $\langle v \rangle$ . El uso de  $PV = (N_{\text{total}}/N_A)RT$  en (15.42) da  $D_{jj} \propto T^{3/2}/P$ . La dependencia inversa de  $D$  respecto de la presión se debe a la tasa de choques más alta a presiones superiores, y esta proporcionalidad inversa suele cumplirse bien (figura 15.18).

El tratamiento de trayectoria libre media simple aplicado a una mezcla de gases  $j$  y  $k$  predice el coeficiente de difusión mutua  $D_{jk}$  como una función fuerte de la fracción molar  $j$ , en tanto que el experimento demuestra que  $D_{jk}$  para gases es casi independiente de  $x_j$ . (Las razones de esta falla se analizan en *Present*, pp. 50-51.) Un tratamiento riguroso para esferas sólidas (*Present*, sección 8-3) predice que  $D_{jk}$  será independiente de las proporciones relativas de  $j$  y  $k$  presentes.

### Sedimentación de moléculas de polímero en solución

Recuerde de la sección 14.8 que las moléculas de un gas en el campo gravitacional terrestre muestran una distribución de equilibrio en concordancia con la ley de distribución de Boltzmann: la concentración de moléculas disminuye de manera exponencial con el aumento de altura. Se cumple una distribución semejante con moléculas de soluto en una solución en el campo gravitacional terrestre. Para una solución en la cual la distribución en moléculas de soluto es en un principio uniforme, habrá un arrastre neto descendente de moléculas de soluto hasta alcanzar la distribución de equilibrio.

Considere una molécula de polímero de masa  $M_i/N_A$  (donde  $M_i$  es la masa molar y  $N_A$  la constante de Avogadro) en un solvente de densidad menor que la del polímero. La molécula de polímero tenderá a moverse hacia abajo (sedimento). Sobre la molécula actúan las siguientes fuerzas: *a*) una fuerza descendente igual al peso  $M_i N^{-1}_A g$  de la molécula, donde  $g$  es la constante gravitacional; *b*) una fuerza viscosa ascendente  $f v_{\text{sed}}$ , donde  $f$  es el coeficiente de fricción y  $v_{\text{sed}}$  es la velocidad del desplazamiento descendente; *c*) una fuerza de flotación ascendente igual al peso del fluido desplazado (sección 15.3). El volumen efectivo de la molécula de polímero en solución depende del solvente (sección 15.3), y puede tomarse  $\bar{V}_i/N_A$  como el volumen efectivo de una molécula, donde  $\bar{V}_i$  es el volumen molar parcial de  $i$  en la solución. La fuerza de flotación es por tanto  $(\rho \bar{V}_i/N_A)g$ , donde  $\rho$  es la densidad del solvente.

Quizá no se conozca el peso molecular del polímero, por lo que tal vez tampoco se conozca  $\bar{V}_i$ . Por tanto, el volumen específico parcial  $\bar{v}_i$  como  $\bar{v}_i \equiv (\partial V/\partial m_i)_{T,P,m_B}$ , donde  $V$  es el volumen de la solución,  $m_i$  es la masa del polímero en solución y  $B$  es el solvente. Como  $m_i = M_i n_i$ , se tiene  $\partial V/\partial m_i = (\partial V/\partial n_i)(\partial n_i/\partial m_i) = (\partial V/\partial n_i)/M_i$ , o  $\bar{v}_i = \bar{V}_i/M_i$ . La fuerza de flotación es entonces  $\rho \bar{v}_i M_i N^{-1}_A g$ .

La molécula alcanzará una velocidad de sedimentación terminal  $v_{\text{sed}}$  en la cual se equilibran las fuerzas descendente y ascendente:

$$M_i N_A^{-1} g = f v_{\text{sed}} + \rho \bar{v}_i M_i N_A^{-1} g \quad (15.43)$$

Si bien la sedimentación de partículas coloidales relativamente grandes en el campo gravitacional terrestre se observa con facilidad (sección 7.9), el campo gravitacional es en realidad demasiado débil para producir sedimentación observable de moléculas de polímero en solución. En cambio, se recurre a una ultracentrífuga, dispositivo que hace girar la solución del polímero con gran velocidad.

Una partícula que gira con velocidad constante  $v$  en un círculo de radio  $r$  experimenta una aceleración  $v^2/r$  dirigida al centro del círculo, una *aceleración centrípeta* (Halliday y Resnick, ecuación 11-10). La velocidad está dada por  $v = r\omega$ , donde la velocidad angular  $\omega$  (omega) se define como  $d\theta/dt$ , donde  $\theta$  es el ángulo rotacional en radianes. La aceleración centrípeta es por tanto  $r\omega^2$ , donde  $\omega$  es  $2\pi$  veces el número de revoluciones por unidad de tiempo. La fuerza centrípeta es, por la segunda ley de Newton,  $m r \omega^2$ , donde  $m$  es la masa de la partícula.

Igual que una canica en un carrusel tiende a moverse hacia afuera, las moléculas de proteínas tienden a sedimentarse hacia afuera en el tubo giratorio en la ultracentrífuga. Si se usa un sistema de coordenadas que gira junto con la solución, entonces en este sistema de coordenadas desaparece la aceleración centrípeta  $r\omega^2$ , y en su lugar debe introducirse una fuerza centrífuga ficticia  $m r \omega^2$  que actúe hacia afuera sobre la partícula (Halliday y Resnick, sección 6-4 y tema complementario I). En el sistema de coordenadas en rotación no se cumple la segunda ley de Newton a menos que se introduzca esta fuerza ficticia.  $F = ma$  se cumple sólo en un sistema de coordenadas sin aceleración.

La comparación de la fuerza centrífuga ficticia  $m r \omega^2$  en una centrífuga con la fuerza gravitacional  $mg$  en un campo gravitacional muestra que  $r\omega^2$  corresponde a  $g$ . Por tanto, al sustituir  $g$  en la ecuación (15.43) por  $r\omega^2$  se obtiene

$$M_i N_A^{-1} r \omega^2 = f v_{\text{sed}} + \rho \bar{v}_i M_i N_A^{-1} r \omega^2 \quad (15.44)$$

Aparece la fuerza de flotación, como en un campo gravitacional, a partir del gradiente de presión en el fluido. El coeficiente de fricción  $f$  se determina a partir de datos de difusión. La ecuación de Nernst-Einstein (15.36) da, para una solución muy diluida,  $f = kT/D_{iB}^\infty$ , donde  $D_{iB}^\infty$  es el coeficiente de difusión de dilución infinita del polímero en el solvente. Con  $f = kT/D_{iB}^\infty$  y  $R = N_A k$ , se encuentra, a partir (15.44), que

$$M_i = \frac{RT v_{\text{sed}}^\infty}{D_{iB}^\infty r \omega^2 (1 - \rho \bar{v}_i)} \quad (15.45)$$

La medición de  $v_{\text{sed}}$  extrapolada a dilución infinita y de  $D_{iB}^\infty$  permite encontrar la masa molar del polímero. Se usan técnicas ópticas especiales para medir  $v_{\text{sed}}$  en la solución en rotación. La cantidad  $v_{\text{sed}}/r\omega^2$  es el **coeficiente de sedimentación**  $s$  del polímero en el solvente. La unidad del SI de  $s$  es el segundo ( $s$ ), pero los coeficientes de sedimentación se expresan a menudo con el *svedberg* (símbolo Sv o S), definido como  $10^{-13}$  s.

## 15.5 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (transportada por electrones o iones), se mueve a través del sistema. La **corriente eléctrica**  $I$  se define como la tasa de flujo de la carga a través del material conductor:

$$I \equiv dQ/dt \quad (15.46)*$$

donde  $dQ$  es la carga que pasa a través de una sección transversal del conductor en el tiempo  $dt$ . La **densidad de corriente eléctrica**  $j$  es la corriente eléctrica por área de sección transversal unitaria:

$$j \equiv I/\mathcal{A} \quad (15.47)*$$

donde  $\mathcal{A}$  es el área de sección transversal del conductor. La unidad de corriente del SI es el **ampere** (A) y es igual a un coulomb por segundo:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s} \quad (15.48)^*$$

Aunque la carga  $Q$  es más fundamental que la corriente  $I$ , es más fácil medir corriente que carga. El SI toma por tanto el ampere como una de sus unidades fundamentales. El ampere se define como la corriente que al fluir a través de dos alambres paralelos rectos y largos separados exactamente un metro de distancia produce una fuerza por unidad de longitud en los alambres de exactamente  $2 \times 10^{-7} \text{ N/m}$ . (Una corriente produce un campo magnético que ejerce una fuerza sobre las cargas en movimiento en el otro alambre.) La fuerza entre los dos alambres que transportan corriente se mide con exactitud con una balanza de corriente.

El coulomb se define como la carga transportada en un segundo por una corriente de un ampere:  $1 \text{ C} \equiv 1 \text{ A s}$ . La ecuación (15.48) resulta de esta definición.

Para evitar confusión, sólo se usarán unidades del SI para cantidades eléctricas en este capítulo, y todas las ecuaciones eléctricas se escribirán en una forma válida para unidades del SI.

La carga fluye porque experimenta una fuerza eléctrica, por lo que debe haber un campo eléctrico en  $\mathbf{E}$  en un conductor que conduce corriente. La **conductividad** (de manera formal, *conductancia específica*)  $\kappa$  (kappa) de una sustancia se define mediante

$$\kappa \equiv j/E \quad \text{o} \quad j = \kappa E \quad (15.49)^*$$

donde  $E$  es la magnitud del campo eléctrico. Cuanto más alta la conductividad  $\kappa$ , tanto mayor la densidad de corriente  $j$  que fluye por un campo eléctrico aplicado dado. El recíproco de la conductividad es la **resistividad**  $\rho$ :

$$\rho = 1/\kappa \quad (15.50)^*$$

Sea la  $x$  la dirección del campo eléctrico en el conductor. La ecuación (13.11) produce  $E_x = -d\phi/dx$ , donde  $\phi$  es el potencial eléctrico en un punto en el conductor. En consecuencia, (15.49) puede escribirse como  $I\mathcal{A} = -\kappa(d\phi/dx)$ . El uso de (15.46) da

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa\mathcal{A} \frac{d\phi}{dx} \quad (15.51)$$

La corriente fluye en un conductor sólo cuando hay un gradiente de potencial eléctrico en el conductor. Dicho gradiente se produce al conectar los extremos del conductor a las terminales de una batería.

Advierta la semejanza de (15.51) con las ecuaciones de transporte (15.1), (15.15) y (15.30) (leyes de Fourier, Newton y Fick) para conducción térmica, flujo viscoso y difusión. Cada una de estas ecuaciones tiene la forma

$$\frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dW}{dt} = -L \frac{dB}{dx} \quad (15.52)$$

donde  $\mathcal{A}$  es el área de la sección transversal,  $W$  es la cantidad física que se transporta ( $q$  en conducción térmica,  $p$ , en flujo viscoso,  $n_j$  en difusión,  $Q$  en conducción eléctrica),  $L$  es una constante ( $k$ ,  $\eta$ ,  $D_{jk}$ , o  $\kappa$ ) y  $dB/dx$  es el gradiente de una cantidad física ( $T$ ,  $v_y$ ,  $c_j$ , o  $\phi$ ) a lo largo de la dirección  $x$  en la cual fluye  $W$ . La cantidad  $(1/\mathcal{A})(dW/dt)$  se denomina **flujo** de  $W$ , y es la velocidad de transporte de  $W$  a través de un área unitaria perpendicular a la dirección del flujo. En las cuatro ecuaciones de transporte, *el flujo es proporcional a un gradiente*.

Considere un conductor que conduce corriente con una composición homogénea y un área de sección transversal constante  $\mathcal{A}$ . Entonces la densidad de corriente  $j$  será constante en cada punto en el conductor. De  $j = \kappa E$  [ecuación (15.49)], la intensidad de campo  $E$  es constante en cada punto, y la ecuación  $E = -d\phi/dx$  se integra en  $\phi_2 - \phi_1 = -E(x_2 - x_1)$ . En consecuencia,  $E = -d\phi/dx = -\Delta\phi/\Delta x$ . La ecuación (15.49) se convierte en  $I\mathcal{A} = \kappa(-\Delta\phi)/\Delta x$ . Sea  $\Delta x = l$ , donde  $l$  es la longitud del conductor. Entonces  $|\Delta\phi|$  es la magnitud de la **diferencia de potencial eléctrico** entre los extremos del conductor, y se tiene  $|\Delta\phi| = I/\kappa\mathcal{A}$  o

$$|\Delta\phi| = (\rho l/\mathcal{A})I \quad (15.53)$$

La cantidad  $|\Delta\phi|$  a menudo se denomina “voltaje”. La **resistencia**  $R$  del conductor se define mediante

$$R \equiv |\Delta\phi|/I \quad \text{o} \quad |\Delta\phi| = IR \quad (15.54)^*$$

Las ecuaciones (15.53) y (15.54) dan

$$R = \rho l/\mathcal{A} \quad (15.55)$$

De acuerdo con (15.54),  $R$  tiene unidades de volts por ampere. La unidad de resistencia del SI es el **ohm** (símbolo  $\Omega$ , omega mayúscula):

$$1 \Omega \equiv 1 \text{ V/A} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ C}^{-2} \quad (15.56)$$

donde se usaron (13.8) y (15.48). De (15.55), la resistividad  $\rho$  tiene unidades de ohms por una longitud y suele darse en  $\Omega \text{ cm}$  u  $\Omega \text{ m}$ . La conductividad  $\kappa = 1/\rho$  tiene unidades  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  u  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . La unidad  $\Omega^{-1}$  algunas veces se escribe mho, que corresponde a ohm deletreado de atrás para adelante; sin embargo, el nombre correcto del SI para el recíproco del ohm es el *siemens* (S):  $1 \text{ S} \equiv 1 \Omega^{-1}$ .

La conductividad  $\kappa$  y su recíproco  $\rho$  dependen de la composición del conductor, pero no de sus dimensiones. De (15.55), la resistencia  $R$  depende de las dimensiones del conductor, así como del material del cual está compuesto.

En muchas sustancias,  $\kappa$  en (15.49) es independiente de la magnitud del campo eléctrico aplicado  $E$  y en consecuencia es independiente de la magnitud de la densidad de corriente. Se dice que tales sustancias cumplen la ley de Ohm. La **ley de Ohm** es el enunciado de que  $\kappa$  permanece constante cuando cambia  $E$ . Para una sustancia que obedece la ley de Ohm, una gráfica  $j$  contra  $E$  es una línea recta con pendiente  $\kappa$ . Los metales cumplen la ley de Ohm. Las soluciones de electrolitos obedecen la ley de Ohm cuando  $E$  no sea en extremo alto y se mantengan las condiciones de estado estable (véase la sección 15.6). Muchos libros señalan que la ley de Ohm es la ecuación (15.54). Esto es inexacto. La ecuación (15.54) es simplemente la *definición* de  $R$ , y esta definición se aplica a todas las sustancias. La ley de Ohm enuncia que  $R$  es independiente de  $|\Delta\phi|$  (y de  $I$ ) y no se aplica a todas las sustancias.

Algunos valores de resistividad y conductividad de sustancias a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm son:

Sustancia	Cu	KCl(ac, 1 mol/dm <sup>3</sup> )	CuO	vidrio
$\rho/(\Omega \text{ cm})$	$2 \times 10^{-6}$	9	$10^5$	$10^{14}$
$\kappa/(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$6 \times 10^5$	0.1	$10^{-5}$	$10^{-14}$

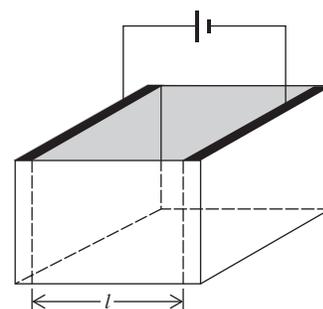
Los metales tienen valores de  $\rho$  muy bajos y valores de  $\kappa$  muy altos. Las soluciones acuosas concentradas de electrolitos fuertes tienen valores de  $\rho$  muy bajos. Un **aislador eléctrico** (por ejemplo, vidrio) es una sustancia con un  $\kappa$  muy baja. Un **semiconductor** (por ejemplo, CuO) es una sustancia con  $\kappa$  intermedia entre  $\kappa$  de metales y aisladores. Los semiconductores y aisladores por lo general no obedecen la ley de Ohm; su conductividad aumenta cuando se incrementa la diferencia de potencial aplicado  $|\Delta\phi|$ .

## 15.6 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE SOLUCIONES DE ELECTROLITO

### Electrólisis

La figura 15.19 muestra dos electrodos metálicos en cada extremo de una celda llena con una solución de electrolito. Se aplica una diferencia de potencial a los electrodos conectándolos a una batería. Los electrodos transportan la corriente a través de los alambres y los electrodos metálicos. Los iones conducen la corriente a través de la solución. En cada interfase electrodo-solución ocurre una reacción electroquímica que transfiere electrones hacia el electrodo o fuera de él, lo que permite que la carga fluya por completo alrededor del circuito. Por ejemplo, si ambos electrodos son Cu y el soluto del electrolito es  $\text{CuSO}_4$ , las reacciones son  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  y  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$ .

Para que se deposite 1 mol de Cu de la solución, debe incluir 2 moles de electrones a través del circuito (un mol de electrones es la constante de Avogadro de electrones). Si se mantiene constante la corriente  $I$ , la carga que fluye es  $Q = It$  [ecuación (15.46)]. El experimento muestra



**Figura 15.19**

Celda de electrólisis.

que para depositar un mol de Cu se requiere el flujo de 192 970 C, por lo que el valor absoluto de la carga total de 1 mol de electrones es 96 485 C. El valor absoluto de la carga por mol de electrones es la **constante de Faraday**  $F = 96\,485\text{ C/mol}$ . Se tiene [ecuación (13.13)]  $F = N_A e$ , donde  $e$  es la carga del protón y  $N_A$  es la constante de Avogadro. Para depositar 1 mol del metal M a partir de una solución que contiene al ion  $M^{z+}$  se requiere el flujo de  $z_+$  moles de electrones. El número de moles de M depositados por un flujo de carga  $Q$  es entonces  $Q/z_+F$ , y la masa  $m$  del metal M depositado es

$$m = QM/z_+F \quad (15.57)$$

donde  $M$  es la masa molar del metal M.

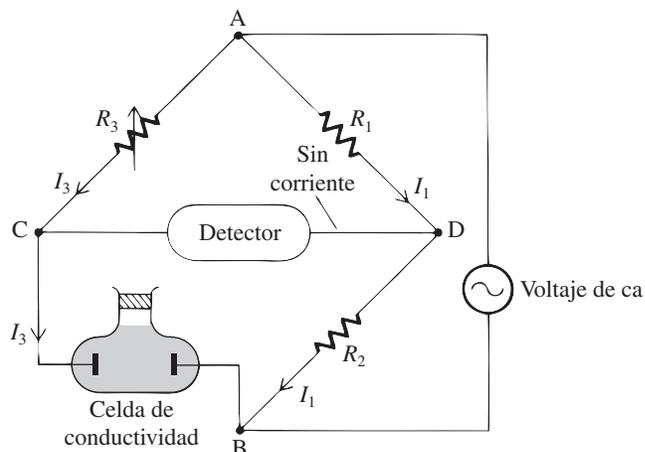
La carga total que fluye a través de un circuito durante el tiempo  $t'$  está dada por la integración de (15.46) como  $Q = \int_0^{t'} I dt$ , que es igual a  $It'$  si  $I$  es constante. No es fácil mantener  $I$  constante, y una buena forma para medir  $Q$  es poner una celda de electrólisis en serie en el circuito, pesar el metal depositado y calcular  $Q$  de (15.57). Un dispositivo de estas características se denomina *coulómetro*. La plata es el metal más común para esta tarea.

### Medición de conductividad

La resistencia  $R$  de una solución de electrolito no puede medirse de manera confiable con corriente directa, pues los cambios en la concentración del electrolito y la acumulación de productos de electrólisis en los electrodos cambian la resistencia de la solución. Para eliminar estos efectos se usa una corriente alterna y electrodos de platino recubiertos con blanco de platino coloidal. El Pt coloidal adsorbe cualesquier gas producido durante cada ciclo medio de la corriente alterna.

La celda de conductividad (rodeada por un baño con  $T$  constante), se pone en un brazo del puente de Wheatstone (figura 15.20). La resistencia  $R_3$  se ajusta hasta que no fluye corriente a través del detector entre los puntos C y D. Estos puntos están entonces en igual potencial. A partir de la "ley de Ohm" (15.54) se tiene  $|\Delta\phi|_{AD} = I_1 R_1$ ,  $|\Delta\phi|_{AC} = I_3 R_3$ ,  $|\Delta\phi|_{DB} = I_1 R_2$ , y  $|\Delta\phi|_{CB} = I_3 R$ . Como  $\phi_D = \phi_C$ , se tiene  $|\Delta\phi|_{AC} = |\Delta\phi|_{AD}$  y  $|\Delta\phi|_{CB} = |\Delta\phi|_{DB}$ . Por tanto,  $I_3 R_3 = I_1 R_1$  e  $I_3 R = I_1 R_2$ . Al dividir la segunda ecuación entre la primera se obtiene  $R/R_3 = R_2/R_1$ , a partir de la cual se determina  $R$ . [Este análisis es muy simplificado, pues ignora la capacitancia de la celda de conductividad; véase J. Braunstein y G. D. Robbins, *J. Chem. Educ.*, **48**, 52 (1971)]. Se encuentra que  $R$  es independiente de la magnitud de la diferencia de potencial ca aplicada, por lo que se cumple la ley de Ohm.

Una vez que se conoce  $R$  puede calcularse la conductividad a partir de (15.55) y (15.50) como  $\kappa = 1/\rho = l/\mathcal{A}R$ , donde  $\mathcal{A}$  y  $l$  son el área de los electrodos y la separación entre ellos. La *constante de celda*  $K_{\text{celda}}$  se define como  $l/\mathcal{A}$ , y  $\kappa = K_{\text{celda}}/R$ . En lugar de medir  $l$  y  $\mathcal{A}$ , es más exacto determinar  $K_{\text{celda}}$  para el aparato midiendo  $R$  en una solución de KCl de conductividad conocida. Se han determinado valores exactos de  $\kappa$  para KCl en diversas concentraciones mediante mediciones en celdas de dimensiones conocidas con precisión. Se usan solventes en extremo puros en los trabajos sobre conductividad, pues las trazas de impurezas afectan de manera significativa a  $\kappa$ . La conductividad del solvente puro se resta de la solución para obtener  $\kappa$  del electrolito.



**Figura 15.20**

Medición de la conductividad de un electrolito mediante un puente de Wheatstone.

## Conductividad molar

Como el número de portadores de carga por unidad de volumen suele aumentar con el incremento de la concentración del electrolito, la conductividad  $\kappa$  de la solución suele crecer cuando aumenta la concentración del electrolito. Para obtener una medida de la capacidad de transportar corriente de una cantidad dada de electrolito, se define la **conductividad molar**  $\Lambda_m$  (lambda mayúscula m) de un electrolito en solución como

$$\Lambda_m \equiv \kappa/c \quad (15.58)^*$$

donde  $c$  es la concentración molar estequiométrica del electrolito.

### EJEMPLO 15.2 Conductividad molar

La conductividad  $\kappa$  de una solución de KCl acuosa de  $1.00 \text{ mol/dm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  es  $0.112 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Encuentre la conductividad molar de KCl en esta solución.

La sustitución en (15.58) resulta en

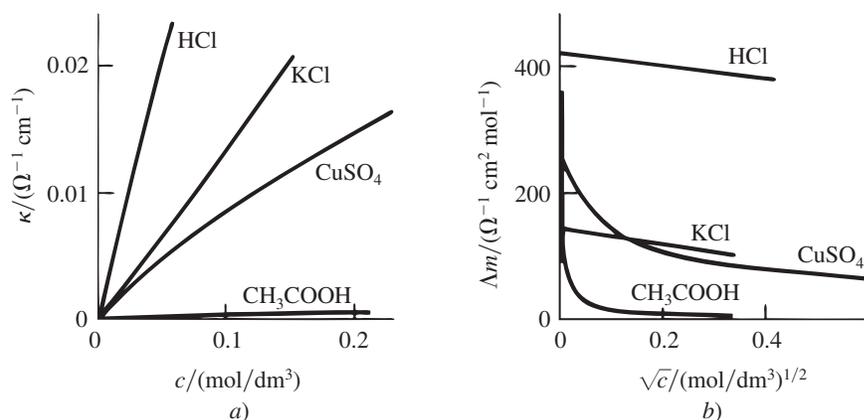
$$\Lambda_{m,\text{KCl}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.112 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}{1.00 \text{ mol dm}^{-3}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 112 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

lo cual también es igual a  $0.0112 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

### Ejercicio

Para  $0.10 \text{ mol/L}$  de  $\text{CuSO}_4(ac)$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , calcule  $\Lambda_m$  a partir del valor  $\kappa$  en la figura 15.21a). Verifique su respuesta con la figura 15.21b) (Respuesta:  $90 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .)

En un electrolito fuerte sin apareamiento iónico, la concentración de iones es directamente proporcional a la concentración estequiométrica del electrolito, por lo que cabría pensar que, al dividir  $\kappa$  entre  $c$ , se obtendría una cantidad independiente de la concentración. Sin embargo, las  $\Lambda_m$  de  $\text{NaCl}(ac)$ ,  $\text{KBr}(ac)$ , etc., sí varían con la concentración. Esto se debe a que las interacciones entre iones afectan la conductividad  $\kappa$ , y estas interacciones cambian cuando  $c$  varía.



**Figura 15.21**

a) Conductividad  $\kappa$  contra concentración  $c$  para algunos electrolitos acuosos a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . b) Conductividad molar  $\Lambda_m$  contra  $c^{1/2}$  para estas soluciones.

$\Lambda_m$  depende del solvente así como del electrolito. Se considerará sobre todo en soluciones acuosas.

Los siguientes son valores de  $\kappa$  y  $\Lambda_m$  para KCl en solución acuosa en diversas concentraciones a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ :

$c/(\text{mol dm}^{-3})$	0	0.001	0.01	0.1	1
$\kappa/(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	0	0.000147	0.00141	0.0129	0.112
$\Lambda_m/(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	(150)	147	141	129	112

El valor de  $\Lambda_m$  en concentración cero se obtiene por extrapolación. Considere que  $\Lambda_m^\infty$  denota el valor de dilución infinita:  $\Lambda_m^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m$ .

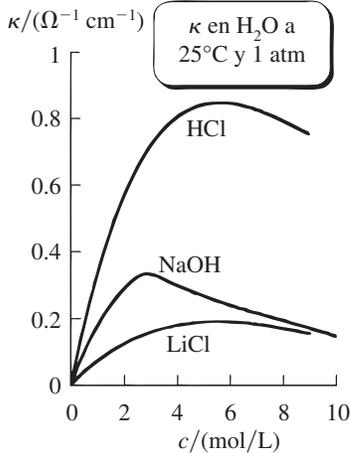


Figura 15.22

Conductividad contra concentración para algunos electrolitos fuertes en agua a 25°C y 1 atm.

En la figura 15.21 se grafica  $\kappa$  contra  $c$  y  $\Lambda_m$  contra  $c^{1/2}$  para algunos electrolitos en solución acuosa. El rápido aumento en  $\Lambda_m$  para  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cuando  $c \rightarrow 0$  se debe a un incremento en el grado de disociación de este ácido débil cuando  $c$  disminuye. La lenta disminución en  $\Lambda_m$  de  $\text{HCl}$  y  $\text{KCl}$  cuando  $c$  aumenta se debe a las atracciones de iones con cargas opuestas, lo cual reduce la conductividad.  $\Lambda_m$  para  $\text{CuSO}_4$  disminuye con mayor rapidez que para  $\text{HCl}$  o  $\text{KCl}$  debido en parte al grado incrementado de apareamiento iónico (sección 10.8) cuando  $c$  de este electrolito 2:2 aumenta. Los valores superiores de  $\kappa$  y  $\Lambda_m$  de  $\text{HCl}$  en comparación con  $\text{KCl}$  son resultado de un mecanismo especial de transporte de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que se analiza más adelante en esta sección. En concentraciones muy altas, la conductividad  $\kappa$  de soluciones de la mayor parte de electrolitos fuertes en realidad disminuye con el aumento de la concentración (figura 15.22).

Para el electrolito  $\text{M}_{\nu_+}\text{X}_{\nu_-}$  que produce los iones  $\text{M}^{z_+}$  y  $\text{Z}^{z_-}$  en solución, la *conductividad equivalente*  $\Lambda_{\text{ec}}$  se define como

$$\Lambda_{\text{ec}} \equiv \kappa / \nu_{+z_+} c \equiv \Lambda_m / \nu_{+z_+} \quad (15.59)$$

(Una solución con 1 mol de electrolito por completo disociado contendría  $\nu_{+z_+}$  de carga positiva.) Por ejemplo, para  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(ac)$  se tiene  $\nu_+ = 3$ ,  $z_+ = 2$  y  $\Lambda_{\text{ec}} = \Lambda_m/6$ . La mayoría de las tablas en la bibliografía incluyen  $\Lambda_{\text{ec}}$ . La IUPAC recomienda discontinuar el uso de la conductividad equivalente. El concepto de equivalentes no sirve a ningún propósito salvo el de confundir a los estudiantes de química.

Los subíndices  $m$  y  $\text{ec}$  pueden omitirse si la especie a la cual se refiere  $\Lambda$  se especifica. Así, para  $\text{CuSO}_4(ac)$ , el experimento produce  $\Lambda_m^\infty = 266.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  a 25°C y 1 atm. Puesto que  $\nu_{+z_+} = 2$ , se tiene  $\Lambda_{\text{ec}}^\infty = 133.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$ . Por tanto, se escribe  $\Lambda^\infty(\text{CuSO}_4) = 266.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  y  $\Lambda^\infty(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 133.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

### Contribuciones de iones individuales a la corriente

La corriente en una solución de electrolito es la suma de las corrientes transportadas por iones individuales. Considere una solución con sólo dos tipos de iones, iones positivos con carga  $z_+e$  y iones negativos con carga  $z_-e$ , donde  $e$  es la carga del protón. Cuando se aplica una diferencia de potencial a los electrodos, los cationes perciben un campo eléctrico  $E$ , que los acelera. La fuerza friccionante viscosa ejercida por el solvente sobre los iones es proporcional a la de estos últimos y se opone a su movimiento. Esta fuerza aumenta cuando los iones se aceleran. Cuando la fuerza viscosa equilibra la fuerza del campo eléctrico, los cationes ya no se aceleran y viajan con una terminal constante  $v_+$ , denominada **velocidad de arrastre**. Se verá después que la velocidad terminal se alcanza en alrededor de  $10^{-13}$  s, lo cual es casi instantáneo.

Considere que hay  $N_+$  cationes en la solución. En el tiempo  $dt$ , los cationes se desplazan una distancia  $v_+ dt$ , y todos los cationes dentro de esta distancia a partir del electrodo negativo alcanzan el electrodo en el tiempo  $dt$ . El número de cationes dentro de esta distancia del electrodo es  $(v_+ dt/l)N_+$ , donde  $l$  es la separación entre los electrodos (figura 15.19). Cada catión tiene carga  $z_+e$ , por lo que la carga positiva  $dQ_+$  que cruza el plano paralelo a los electrodos en el tiempo  $dt$  es  $dQ_+ = (z_+e v_+ N_+ / l) dt$ . La densidad de corriente  $j_+$  debida a los cationes corresponde a  $j_+ \equiv I_+ / \mathcal{A} = \mathcal{A}^{-1} dQ_+ / dt$ , por lo que

$$j_+ = z_+ e v_+ N_+ / V$$

donde  $V = \mathcal{A}l$  es el volumen de la solución. De igual manera, los aniones contribuyen con una densidad de corriente  $j_- = |z_-| e v_- N_- / V$ , donde se adopta la convención de que tanto  $v_+$  como  $v_-$  se consideran positivas. Se tiene  $e N_+ / V = e N_A n_+ / V = F c_+$ , donde  $n_+$  es el número de moles del catión  $\text{M}^{z_+}$  en la solución,  $F$  es la constante de Faraday y  $c_+ = n_+ / V$  es la concentración molar de  $\text{M}^{z_+}$ . En consecuencia,  $j_+ = z_+ F v_+ c_+$ . De manera análoga,  $j_- = |z_-| F v_- c_-$ . La densidad de corriente  $j$  observada es

$$j = j_+ + j_- = z_+ F v_+ c_+ + |z_-| F v_- c_- \quad (15.60)$$

Si están presentes varios tipos de iones en la solución, la densidad de corriente  $j_B$  debida al ión B y la densidad de corriente total  $j$  son

$$j_B = |z_B| F v_B c_B \quad \text{y} \quad j = \sum_B j_B = \sum_B |z_B| F v_B c_B \quad (15.61)$$

La densidad de corriente  $B j_B$  es proporcional a la carga molar  $z_B F$ , la de arrastre  $v_B$  y la concentración  $c_B$ .

La velocidad de arrastre  $v_B$  de un ion depende de la intensidad del campo eléctrico, el ion, el solvente,  $T$ ,  $P$  y las concentraciones de todos los iones en la solución.

### Movilidades eléctricas de iones

Como  $j = \kappa E$ , la conductividad de una solución del electrolito es [ecuación (15.61)]  $\kappa = \sum_B |z_B| F (v_B/E) c_B$ . Para una solución dada con valores fijos de las concentraciones  $c_B$ , el experimento muestra que se cumple la ley de Ohm, lo que significa que  $\kappa$  es independiente de  $E$ . Esto implica que, para concentraciones fijas en la solución, cada cociente de  $v_B/E$  es igual a una constante que es característica del ion B pero independiente de la intensidad del campo eléctrico  $E$ . Esta constante se llama **movilidad eléctrica**  $u_B$  del ion B:

$$u_B \equiv v_B/E \quad \text{o} \quad v_B = u_B E \quad (15.62)^*$$

La velocidad de arrastre  $v_B$  de un ion es proporcional al campo aplicado  $E$ , y la constante de proporcionalidad es la movilidad del ion  $u_B$ .

La expresión precedente para  $\kappa$  se convierte en

$$\kappa = \sum_B |z_B| F u_B c_B = \sum_B \kappa_B \quad (15.63)$$

donde  $\kappa_B$  es la contribución del ion B a la conductividad. Para una solución con sólo dos tipos de iones,

$$\kappa = z_+ F u_+ c_+ + |z_-| F u_- c_- \quad (15.64)$$

Cada pequeña porción de la solución conductora debe permanecer eléctricamente neutra, ya que incluso una diminuta desviación de la neutralidad eléctrica generaría un campo eléctrico enorme (sección 13.3). La electroneutralidad requiere que  $z_+ e c_+ + z_- e c_- = 0$ , o  $z_+ c_+ = |z_-| c_-$ . En consecuencia, (15.64) y (15.60) se vuelven, para una solución con dos tipos de iones,

$$\kappa = z_+ F c_+ (u_+ + u_-) \quad \text{y} \quad j = z_+ F c_+ (v_+ + v_-) \quad (15.65)$$

Las movilidades iónicas se miden mediante el *método de la frontera móvil*. La figura 15.23 muestra una solución de KCl puesta sobre una solución de  $\text{CdCl}_2$  en un tubo de electrólisis de área de sección transversal  $\mathcal{A}$ . Las soluciones empleadas deben tener un ion en común. Cuando fluye la corriente, los iones  $\text{K}^+$  migran hacia arriba al electrodo negativo, como lo hacen los iones  $\text{Cd}^{2+}$ . Para que el experimento funcione, los cationes de la solución de abajo deben tener una movilidad inferior que los cationes de la solución de arriba:  $u(\text{Cd}^{2+}) < u(\text{K}^+)$ .

La velocidad  $v(\text{K}^+)$  de la migración de los iones  $\text{K}^+$  se encuentra al medir la distancia  $x$  que se desplaza la frontera en el tiempo  $t$ . La frontera entre las soluciones es visible debido a una diferencia en el índice de refracción de las dos soluciones. Se tiene  $v(\text{K}^+) = x/t$ . La movilidad eléctrica  $u(\text{K}^+)$  está dada por (15.62) como  $u(\text{K}^+) = v(\text{K}^+)/E$ . A partir de  $\kappa \equiv j/E \equiv I/\mathcal{A}E$  [ecuaciones (15.47) y (15.49)], se tiene

$$E = I/\kappa \mathcal{A} \quad (15.66)$$

Por tanto,

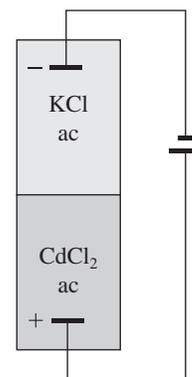
$$u(\text{K}^+) = x \kappa \mathcal{A} / I t \quad (15.67)$$

donde  $\kappa$  es la conductividad de la solución de KCl (que se supone conocida). El producto  $I t$  es igual a la carga  $Q$  que fluye y se mide mediante un coulómetro. En cuanto a las razones por las cuales la frontera permanece marcada y el experimento mide  $u(\text{K}^+)$  pero no  $u(\text{Cl}^-)$ , véase M. Spiro en *Rosstiter, Hamilton y Baetzold*, vol. II, sec. 5.3.

Para medir  $u(\text{Cl}^-)$  se podrían usar soluciones de KCl y  $\text{KNO}_3$ .

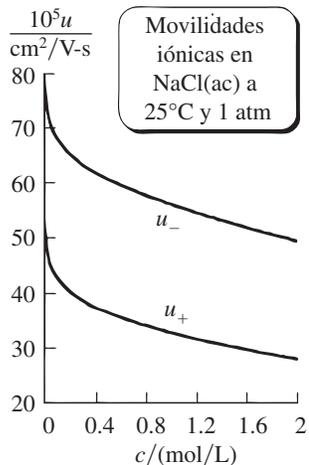
En la figura 15.24 se grafican algunas movilidades observadas en función de la concentración de electrolitos para iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en  $\text{NaCl}(ac)$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. La disminución en  $u$  cuando  $c$  aumenta se debe a atracciones interiónicas.

En una solución acuosa de  $\text{NaCl}$  de  $0.20 \text{ mol/dm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm se encuentra que  $u(\text{Cl}^-) = 65.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Este valor difiere un poco del valor de  $u(\text{Cl}^-)$  de  $65.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 15.23**

Aparato de frontera móvil para determinar movilidad iónica.



**Figura 15.24**

Movilidades iónicas de anión y catión contra concentración para NaCl acuoso a 25°C y 1 atm.

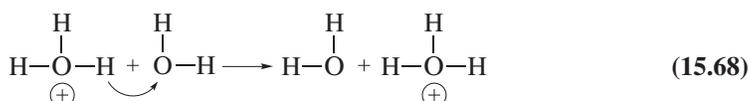
$V^{-1} s^{-1}$  en una solución de KCl de  $0.20 \text{ mol/dm}^3$  debido a las ligeras diferencias en las interacciones  $Na^+ - Cl^-$  en comparación con las interacciones  $K^+ - Cl^-$ .

Las siguientes son movilidades eléctricas experimentales extrapoladas a dilución infinita para iones en agua a 25°C y 1 atm:

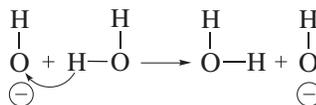
Ion	$H_3O^+$	$Li^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$OH^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$NO_3^-$
$10^5 u^\infty / (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	363	40.2	51.9	55.0	206	79.1	81.0	74.0

Como las fuerzas interiónicas se anulan a dilución infinita,  $u^\infty(Na^+)$  es la misma para soluciones de NaCl,  $Na_2SO_4$ , etcétera

Para iones inorgánicos pequeños,  $u^\infty$  en soluciones acuosas a 25°C y 1 atm suele estar en el intervalo de  $40$  a  $80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ . Sin embargo,  $H_3O^+(ac)$  y  $OH^-(ac)$  muestran movilidades anormalmente altas. Estas altas movilidades se deben a un mecanismo especial de *salto* que opera además del movimiento usual a través del solvente. Un protón de un ion  $H_3O^+$  salta a una molécula vecina de  $H_2O$ , proceso que tiene el mismo efecto que el movimiento de  $H_3O^+$  a través de la solución:



La alta movilidad de  $OH^-$  se debe a la transferencia de un protón de una molécula de  $H_2O$  a un ion  $OH^-$ , lo cual equivale al movimiento de  $OH^-$  en la dirección opuesta:



El diagrama (15.68) no es una imagen exacta de lo que sucede en la transferencia de protones en agua. Los detalles precisos de las especies implicadas (ya sea  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , ...) y los cambios geométricos y reorientaciones rotacionales que experimentan estas especies en el proceso de transferencia de protones se han estudiado mediante varios cálculos dinámicos moleculares, pero no se ha llegado a un consenso en cuanto al mecanismo. La transferencia de protones ocurre en células biológicas a lo largo de cadenas de moléculas de agua en cavidades de proteínas, así como en canales nanoscópicos que contienen agua de membranas de polímeros que conducen protones utilizadas en celdas de combustible. Algunas referencias son N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456 (1995); S. Cukierman, *Biochim. Biophys. Acta*, **1757**, 876 (2006); J. Han et al., *J. Power Sources*, **161**, 1420 (2006); H. Lapid et al., *J. Chem. Phys.*, **122**, 014506 (2005).

### EJEMPLO 15.3 Velocidad de arrastre

La intensidad de campo eléctrico característica en un experimento de electrólisis es  $10 \text{ V/cm}$ . a) Calcule la velocidad de arrastre para iones  $Mg^{2+}$  en este campo en solución acuosa diluida a 25°C y 1 atm. b) Compare el resultado de a) con la cuadrática media del movimiento térmico aleatorio de estos iones. c) Compare la distancia recorrida por iones  $Mg^{2+}$  en un segundo debido al campo eléctrico con el diámetro de una molécula de solvente.

a) La ecuación (15.62) y la tabla precedente de valores de  $u^\infty$  producen

$$v = uE = (55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1})(10 \text{ V/cm}) = 0.0055 \text{ cm/s}$$

b) La energía cinética traslacional promedio del movimiento térmico aleatorio de los iones  $Mg^{2+}$  es  $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ , por lo que la cuadrática media del movimiento térmico aleatorio es  $v_{\text{rms}} = (3RT/M)^{1/2}$  y

$$v_{\text{rms}} = [3(8.3 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K})/(0.024 \text{ kg/mol})]^{1/2} = 560 \text{ m/s} = 56000 \text{ cm/s}$$

La de migración hacia el electrodo es muchísimo más pequeña que la promedio del movimiento aleatorio.

- c) Con una de arrastre de 0.0055 cm/s, el campo eléctrico produce un desplazamiento de 0.0055 cm en un segundo. El diámetro de una molécula de agua se tabula en (15.26) como 3.2 Å. El desplazamiento de un segundo es  $1.7 \times 10^5$  veces el diámetro del solvente.

### Ejercicio

Considere una solución de NaCl(ac) de 0.100 M a 25°C y 1 atm sometida a electrólisis con una intensidad de campo eléctrico de 15 V/cm. a) Encuentre la de arrastre de los iones Cl<sup>-</sup>. b) ¿Cuántos iones Cl<sup>-</sup> que conducen corriente cruzan un plano de 1.00-cm<sup>2</sup> al área paralela a los electrodos en 1.00 s? (Respuestas: a) 0.010 cm/s; b)  $6.0 \times 10^{17}$ .)

Las movilidades iónicas de dilución infinita se estiman de manera teórica como sigue. En diluciones en extremo elevadas, las fuerzas interiónicas son insignificantes, por lo que la única fuerza eléctrica que experimenta un ion se debe al campo eléctrico aplicado  $E$ . De acuerdo con (13.3), la fuerza eléctrica de un ion con carga  $z_B e$  tiene la magnitud  $|z_B|eE$ . A esta fuerza se opone la fuerza de fricción  $f v_B^\infty$ , donde  $f$  es el coeficiente de fricción [ecuación (15.20)]. Cuando se alcanza la terminal, las fuerzas eléctrica y de fricción se equilibran:  $|z_B|eE = f v_B^\infty$  y la terminal es  $v_B^\infty = |z_B|eE/f$ . La movilidad de dilución infinita  $u_B^\infty = v_B^\infty/E$  es entonces

$$u_B^\infty = |z_B|e/f \quad (15.69)$$

Se obtiene una estimación aproximada del coeficiente de fricción  $f$  al suponer que los iones empataados son esféricos y que la ley de Stokes (15.21) se aplica a su movimiento a través del solvente. (Como los iones son solvatados, son mucho más grandes que las moléculas del solvente.) La ley de Stokes da  $f = 6\pi\eta r_B$ , y

$$u_B^\infty \approx \frac{|z_B|e}{6\pi\eta r_B} \quad (15.70)$$

La ecuación (15.70) atribuye por completo las diferencias en las movilidades a dilución infinita a sus diferencias en cargas y radios. Desde luego, esta ecuación no es útil para H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup>.

Los valores más pequeños de  $u^\infty$  para cationes que para aniones (excepto H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) indican que los cationes están más hidratados que los aniones. El tamaño menor de los cationes produce un campo eléctrico más intenso a su alrededor, y por tanto retienen más moléculas de H<sub>2</sub>O que los aniones. El número promedio de moléculas de agua que se mueve con un ion en solución se llama *número de hidratación*  $n_h$  del ion. Algunos valores de  $n_h$  estimados mediante movilidades y otros métodos son [J. O'M. Bockris y P. P. S. Saluja, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2140 (1972); *ibid.*, **77**, 1598 (1973); *ibid.*, **79**, 1230 (1975); R. W. Impey *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5071 (1983)]:

Ion	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$n_h$	4½	4	3	12	4	2	1	1

Los métodos para encontrar  $n_h$  implican suposiciones de exactitud incierta, por lo que estos valores son aproximados. El número de hidratación  $n_h$  debe distinguirse del número de coordinación (promedio) de un ion en solución. El *número de coordinación* es el número promedio de moléculas de agua más cercanas al ion (se muevan o no con él), y puede estimarse a partir de datos de difracción de rayos X de la solución. Algunos valores son 6 para cada uno de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y Mg<sup>2+</sup>.

Además de la aproximación de la ley de Stokes, resulta difícil emplear (15.70) para predecir valores de  $u$  porque no se conoce con exactitud el radio  $r_B$  del ion solvatado. Lo común es usar (15.70) para calcular  $r_B$  a partir de  $u_B^\infty$ .

### EJEMPLO 15.4 Radios iónicos en solución

Estime los radios de Li<sup>+</sup>(ac) y Na<sup>+</sup>(ac); la viscosidad del agua a 25°C es 0.89 cP.

(continúa)

La ecuación (15.70), el valor de  $u^\infty$  de  $\text{Li}^+(ac)$  en la tabla previa en esta sección y la relación  $l P = 0.1 \text{ N s m}^{-2}$  [ecuación (15.14)] dan

$$r(\text{Li}^+) \approx \frac{1(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}{6\pi(0.89 \times 10^{-3} \text{ N s m}^{-2})[40 \times 10^{-5}(10^{-2} \text{ m})^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]}$$

$$\approx 2.4 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.4 \text{ \AA}$$

$\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$  tienen las mismas cargas, y (15.70) da los radios como inversamente proporcionales a las movilidades. Por tanto,  $r(\text{Na}^+) \approx (40/52)(2.4 \text{ \AA}) = 1.8 \text{ \AA}$ . El mayor tamaño de  $\text{Li}^+(ac)$  (a pesar del número atómico más pequeño del Li) se debe al valor  $n_h$  más grande de Li.

### Ejercicio

En  $\text{CH}_3\text{OH}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm,  $u^\infty(\text{Li}^+) = 4.13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $u^\infty(\text{Na}^+) = 4.69 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y  $\eta = 0.55 \text{ cP}$ . Estime los radios de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  en metanol y compárelos con los valores en agua (*Respuestas: 3.7 \AA y 3.3 \AA*.)

Con la ley de Stokes se estima cuánto tarda un ion en alcanzar su terminal después de aplicar el campo eléctrico. De acuerdo con (15.70), la terminal es igual a  $|z|eE/6\pi\eta r$ . La fuerza debida al campo eléctrico es  $|z|eE$ . Si se ignora la resistencia de la fricción, la segunda ley de Newton  $F = ma = m dv/dt$  da  $|z|eE \approx m dv/dt$ , la cual se integra en  $v \approx |z|eEt/m$ . Si se establece que  $v$  es igual a la terminal, se obtiene  $|z|eEt/m \approx |z|eE/6\pi\eta r$ . El tiempo necesario para alcanzar la terminal es entonces  $t \approx m/6\pi\eta r$ . Para  $m = 10^{-22} \text{ g}$ ,  $\eta = 10^{-2} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , y  $r = 10^{-8} \text{ cm}$  se obtiene  $t \approx 10^{-13} \text{ s}$ . Como se ignoró  $F_{fr}$ , el tiempo real requerido es un poco mayor.

### Electroforesis

La migración de moléculas poliméricas cargadas (*polielectrolitos*) y partículas coloidales cargadas en un campo eléctrico recibe el nombre de **electroforesis**. La electroforesis separa proteínas y ácidos nucleicos, y se efectúa por lo común con un gel de polímero (sección 7.9) como medio. La electroforesis “es la técnica física más importante disponible” en bioquímica y biología molecular (K. E. van Holde *et al.*, *Principles of Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, 1998, sec. 5.3).

Cuando la electroforesis se efectúa en un solvente libre, el calentamiento de este último mediante una corriente eléctrica produce flujo convencional, el cual destruye la separación deseada. El gel elimina los efectos indeseables de la convección. Un gel común es el de agarosa, que contiene un medio acuoso disperso en los poros de una red tridimensional formada por un polisacárido obtenido del agar.

En una molécula de ADN (ácido desoxirribonucleico), cada grupo fosfato que enlace dos desoxirribosas tiene un hidrógeno ácido (la A de ADN). La ionización de estos hidrógenos da al ADN una carga negativa en solución acuosa. Las cadenas del lado R de 3 de los 20 aminoácidos  $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$  que ocurren en las proteínas contienen un grupo amino, y las cadenas R de 2 contienen un grupo  $\text{COOH}$ . En una solución amortiguada muy básica (alto pH) de una proteína, la neutralización de los grupos  $\text{COOH}$  produce grupos  $\text{COO}^-$  que dan a la proteína una carga negativa. En soluciones amortiguadas de bajo pH, la protonación de los grupos aminos da a la proteína una carga positiva. En un cierto pH intermedio (*punto isoeléctrico*), la proteína está descargada.

En la **electroforesis de gel**, las soluciones amortiguadoras superior e inferior están conectadas mediante un bloque del gel (el cual contiene el amortiguador en sus poros). Cada solución amortiguadora contiene un electrodo. Dentro de una muesca en el borde superior del gel se dispone en capas una solución de las macromoléculas que se van a separar. El borde del gel contiene varias muescas, de modo que es posible someter varias muestras al proceso de manera simultánea en canales paralelos.

De acuerdo con la ecuación (15.69), la movilidad en un solvente libre es directamente proporcional al cambio de la molécula migrante e inversamente proporcional al coeficiente de fricción. La carga en un fragmento de ADN es proporcional a su longitud, así como lo es también el co-

eficiente de fricción del ADN. Por tanto, la movilidad de un fragmento de ADN en solvente libre es en esencia, independiente de la longitud del fragmento de ADN y la electroforesis en solvente libre no separa fragmentos de ADN en longitudes diferentes. En un gel de polímero, los fragmentos de ADN más cortos son capaces de moverse más rápido a través de los poros que los fragmentos más largos de ADN, por lo que la separación según el tamaño se logra con facilidad.

La movilidad electroforética  $u$  de una biomolécula depende de su carga, tamaño y forma, de la naturaleza y concentraciones de otras especies cargadas en la solución, de la viscosidad del solvente y de la naturaleza del gel (el cual actúa como colador molecular). La predicción teórica del cociente  $u/u_0$ , donde  $u$  es la movilidad en el gel y  $u_0$  es la movilidad en el solvente libre, es un problema desafiante. Se analizan varios modelos para este cociente de movilidad en J. L. Viovy, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 813 (2000).

En la identificación de ADN en investigaciones criminales y estudios genéticos, una muestra de ADN se trata con una enzima que la corta en sitios específicos, lo que produce fragmentos cuyas longitudes varían de persona a persona. Los fragmentos se separan mediante electroforesis de gel, y el patrón resultante se hace visible *a)* al marcar los fragmentos separados sobre una membrana, *b)* al tratar la membrana con una sonda radiactiva que se une a los fragmentos y *c)* al exponer la membrana a una película fotográfica sensible a la radiación.

La separación de moléculas con ADN con más de  $10^5$  pares de bases mediante electroforesis de gel convencional falla porque estas grandes moléculas migran con una tasa que es en esencia independiente del tamaño. En la *electroforesis por campo pulsado*, la dirección del campo eléctrico se invierte de manera periódica por un tiempo breve y esta inversión repetida causa que los fragmentos muy grandes de ADN migren con una tasa que depende del tamaño. La teoría de la electroforesis por campo pulsado es un tema de debate.

En el *enfoque isoeléctrico* se establece un gradiente de pH con el gel. Cada proteína migra hasta alcanzar su punto isoeléctrico, lo que permite la separación de proteínas con diferentes puntos isoeléctricos.

En la **electroforesis capilar**, en lugar de moverse a través de un bloque de gel, las moléculas de polielectrolito se mueven a través de capilares de cuarzo estrechos (0.01 cm de diámetro interior), los capilares pueden llenarse con un gel. Lo más común es que los capilares se llenen con una solución de un polímero (como poli(acrilamida) en alta concentración. Las interacciones entre las moléculas migrantes de polielectrolito y las moléculas de polímero llevan a una separación de acuerdo con el tamaño. La detección de las moléculas migrantes se realiza por absorción ultravioleta o fluorescencia. La alta resistencia del medio en un capilar reduce la magnitud de la corriente que fluye y disminuye el calentamiento que sucede. Eso permite aplicar un voltaje superior cuando se usa un bloque de gel, lo que acelera la separación. La electroforesis capilar es en particular adecuada en procedimientos automatizados. El analizador de ADN automatizado ABI Prism 3700 para la secuenciación del genoma humano es una máquina de electroforesis capilar. Los mecanismos físicos implicados en la electroforesis capilar de ADN no se entienden del todo [G. W. Slater *et al.*, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, 58 (2003)].

## Números de transporte

El **número de transporte** (o **número de transferencia**)  $t_B$  del ion B en una solución de electrolito se define como la fracción de la corriente que transporta:

$$t_B \equiv j_B/j \quad (15.71)^*$$

donde  $j_B$  es la densidad de corriente del ion B y  $j$  es la densidad de corriente total. Con (15.61) y (15.49) para  $j_B$  y  $j$ , se tiene  $t_B = j_B/j = |z_B|Fv_Bc_B/\kappa E$ . Como  $v_B/E = u_B$  [ecuación (15.62)], se obtiene

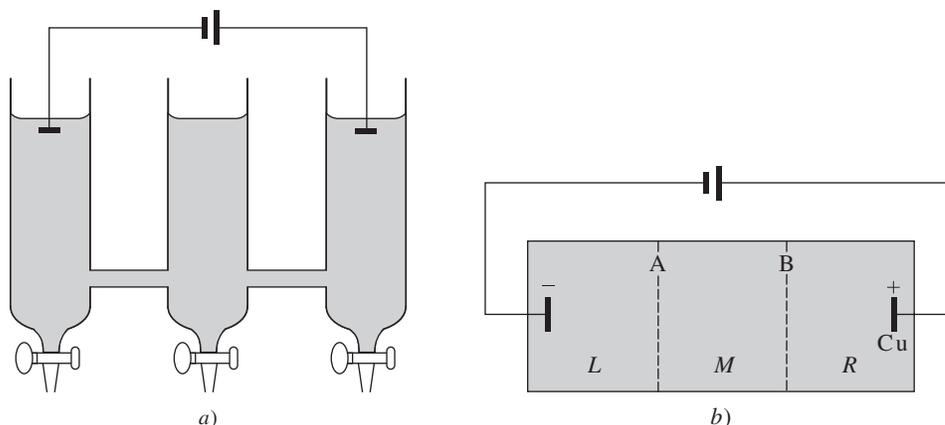
$$t_B = |z_B|Fc_Bu_B/\kappa \quad (15.72)$$

El número de transporte de un ion se calcula a partir de su movilidad y  $\kappa$ . La suma de los números de transporte de todas las especies iónicas en solución debe ser 1.

En una solución que sólo contiene dos tipos de iones, las ecuaciones (15.71) y (15.60) producen  $t_+ = j_+/j = j_+/(j_+ + j_-) = z_+v_+c_+/(z_+v_+c_+ + |z_-|v_-c_-)$ . El uso de la condición de electroneutralidad  $z_+c_+ = |z_-|c_-$  da  $t_+ = v_+/(v_+ + v_-)$ . El empleo de  $v_+ = u_+E$  y  $v_- = u_-E$  [ecuación (15.62)] produce entonces  $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$ . Así,

Figura 15.25

a) Aparato de Hittorf para medir números de transporte de iones en solución. b) Electrólisis de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(ac)$  con un ánodo Cu y un cátodo inerte.



$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \text{etc.} \quad (15.73)$$

Los números de transporte se miden mediante el *método Hittorf* (figura 15.25a). Después de que la electrólisis procede durante un tiempo, se drenan las soluciones en cada compartimiento y se analizan. Los resultados permiten determinar  $t_+$  y  $t_-$ .

La figura 15.25 muestra qué sucede en la electrólisis de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con un ánodo de Cu y un cátodo inerte. Sea  $Q$  la carga total que fluye durante el experimento. Entonces fluyen  $Q/F$  moles de electrones. La reacción del ánodo es  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$ , tan  $Q/2F$ , de modo que  $Q/2F$  moles de  $\text{Cu}^{2+}$  entran al compartimiento derecho  $R$  desde el ánodo. El número total de moles de carga en los iones que pasan el plano B durante el experimento es  $Q/F$ . Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  transportan una fracción  $t_+$  de la corriente, y la carga en los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se mueven de  $R$  a  $M$  durante el experimento es  $t_+Q$ . Por tanto,  $t_+Q/2F$  moles de  $\text{Cu}^{2+}$  salen de  $R$  hacia  $M$  durante el experimento. El cambio neto en el número de moles de  $\text{Cu}^{2+}$  en el compartimiento  $R$  es  $Q/2F - t_+Q/2F$ :

$$\Delta n_R(\text{Cu}^{2+}) = (1 - t_+)Q/2F = t_-Q/2F \quad (15.74)$$

Como  $\text{NO}_3^-$  transporta una fracción  $t_-$  de la corriente, la magnitud de la carga en los iones de nitrato que se mueven de  $M$  a  $R$  durante el experimento es  $t_-Q$ , y  $t_-Q/F$  moles de  $\text{NO}_3^-$  se mueven hacia  $R$ :

$$\Delta n_R(\text{NO}_3^-) = t_-Q/F \quad (15.75)$$

Las ecuaciones (15.74) y (15.75) son consistentes con el requerimiento de que  $R$  permanezca eléctricamente neutro.

La carga  $Q$  se mide con un coulómetro, y el análisis químico produce los  $\Delta n$ . Por tanto,  $t_+$  y  $t_-$  se encuentran a partir de (15.74).

Como las movilidades  $u_+$  y  $u_-$  dependen de la concentración y no necesariamente cambian con la misma velocidad que cambia  $c$ , los números de transporte  $t_+$  y  $t_-$  dependen de la concentración. Los números de transporte en  $\text{LiCl}(ac)$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm se grafican contra  $c$  en la figura 15.26.

Los valores observados de  $t^\infty$  se encuentran entre 0.3 y 0.7 en la mayoría de los iones.  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  tienen valores inusualmente altos de  $t^\infty$  en solución acuosa, debido a sus altas movilidades. Algunos valores para soluciones acuosas a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm son  $t^\infty(\text{H}^+) = 0.82$  y  $t^\infty(\text{Cl}^-) = 0.18$  para  $\text{HCl}$ ;  $t^\infty(\text{K}^+) = 0.49$  y  $t^\infty(\text{Cl}^-) = 0.51$  para  $\text{KCl}$ ;  $t^\infty(\text{Ca}^{2+}) = 0.44$  y  $t^\infty(\text{Cl}^-) = 0.56$  para  $\text{CaCl}_2$ .

En el análisis anterior sólo se consideraron los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tiene una concentración significativa de pares iónicos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$ , y éstos transportan parte de la corriente. Cuando se analiza químicamente un compartimiento para  $\text{Cu}^{2+}$ , es la cantidad total de Cu presente en la solución la que se determina, y no se encuentran las cantidades individuales presentes como  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$ . Por tanto, los valores  $t_+$  y  $t_-$  obtenidos con el método de Hittorf no son, en estricto sentido, los números de transporte de los iones reales. En cambio, están los llamados *números de transporte constituidos por iones*. El Cu(II) *constituido por iones* existe en una

solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  como iones  $\text{Cu}^{2+}$  y como iones  $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$ . De igual manera, en el método de la frontera móvil se obtienen movilidades y números de transporte constituidos por iones. A dilución infinita no hay apareamiento iónico, por lo que los valores de  $t^\infty$  y  $u^\infty$  sí se aplican a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{NO}^-$ . Véase M. Spiro, *J. Chem. Educ.*, **33**, 464 (1956); M. Spiro en *Rossiter, Hamilton y Baetzold*, vol. II, cap. 8.

### Conductividades molares de iones

La conductividad molar de un electrolito en solución es  $\Lambda_m \equiv \kappa/c$  [ecuación (15.58)]. Por analogía, se define la **conductividad molar**  $\lambda_{m,B}$  del ion B como

$$\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B \quad (15.76)^*$$

donde  $\kappa_B$  es la contribución del ion B a la conductividad de la solución y  $c_B$  es su concentración molar. Advierta que  $c_B$  es la concentración real del ion B en la solución, en tanto que  $c$  es la concentración estequiométrica del electrolito. La ecuación (15.63) produce

$$\kappa_B = |z_B| F u_B c_B \quad (15.77)$$

$$\lambda_{m,B} = |z_B| F u_B \quad (15.78)^*$$

pues  $\lambda_{m,B} = \kappa_B/c_B$  [ecuación (15.76)]. La conductividad molar de un ion se encuentra a partir de su movilidad. (La *conductividad equivalente* del ion B es  $\lambda_{ec,B} \equiv \lambda_{m,B}/|z_B| = F u_B$ .)

La sustitución de  $\Lambda_m = \kappa/c$  y (15.76) en  $\kappa = \sum_B \kappa_B$  da

$$\Lambda_m = \frac{1}{c} \sum_B c_B \lambda_{m,B} \quad (15.79)$$

la cual relaciona  $\Lambda_m$  del electrolito con las  $\lambda_m$  de los iones. Para un electrolito fuerte  $M_{\nu+}X_{\nu-}$  que está disociado por completo, (15.79) se convierte en

$$\Lambda_m = c^{-1}(c_+ \lambda_{m,+} + c_- \lambda_{m,-}) = c^{-1}(\nu_+ c \lambda_{m,+} + \nu_- c \lambda_{m,-}) \quad (15.80)$$

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_{m,+} + \nu_- \lambda_{m,-} \quad \text{electrolito fuerte, sin pares iónicos} \quad (15.81)$$

Por ejemplo,  $\Lambda_m(\text{MgCl}_2) = \lambda_m(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)$ , en tanto no haya pares iónicos. Para un ácido débil HX cuyo grado de disociación sea  $\alpha$ , la ecuación (15.79) produce

$$\Lambda_m = c^{-1}(c_+ \lambda_{m,+} + c_- \lambda_{m,-}) = c^{-1}(\alpha c \lambda_{m,+} + \alpha c \lambda_{m,-}) \quad (15.82)$$

$$\Lambda_m = \alpha(\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}) \quad \text{para 1:1 electrolito fuerte} \quad (15.83)$$

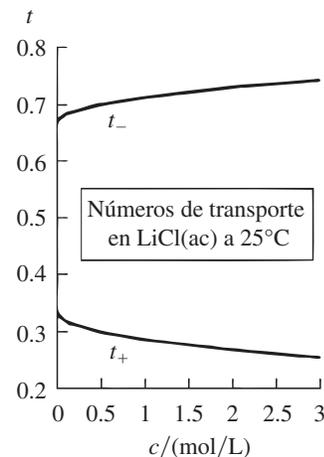
Para un ácido débil en agua,  $\alpha^\infty \neq 1$  (sección 11.3); por tanto,  $\Lambda_m^\infty \neq \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$  para el ácido débil HX en agua.

Como la movilidad  $u(\text{Cl}^-)$  en una solución de NaCl difiere un poco de  $u(\text{Cl}^-)$  en una solución de KCl en concentraciones distintas de cero,  $\lambda_m(\text{Cl}^-)$  difiere en soluciones de NaCl y KCl. Sin embargo, en el límite de dilución infinita, las fuerzas interiónicas tienden a cero y los iones se mueven de manera independiente. Por tanto,  $\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$  es la misma para todas las sales de cloruro. En la figura 15.27 se grafica  $\lambda_m(\text{Cl}^-)$  contra  $c^{1/2}$  para NaCl(ac) y KCl(ac) a 25°C y 1 atm.

Algunos valores de  $\lambda_m^\infty$  en agua a 25°C y 1 atm son (M. Spiro en *Rossiter, Hamilton y Baetzold*, vol. II, p. 784):

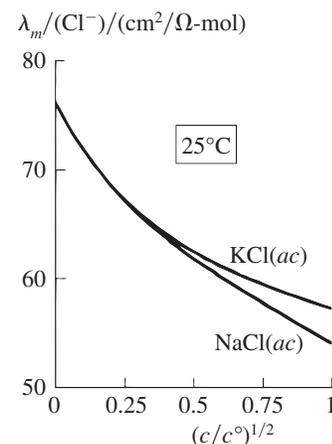
Catión	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
$\lambda_m^\infty/(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	350.0	73.5	73.5	50.1	62.1	118.0	106.1
Anión	$\text{OH}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
$\lambda_m^\infty/(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	199.2	78.1	76.3	71.4	40.8	159.6	

El factor  $|z_B|$  en (15.78) tiende a hacer que  $\lambda_m$  para iones +2 y -2 sea más grande que para iones +1 y -1.



**Figura 15.26**

Números de transporte de cationes y aniones contra concentración para  $\text{LiCl}(\text{ac})$  a 25°C y 1 atm.



**Figura 15.27**

$\lambda_m$  de  $\text{Cl}^-$  contra  $c^{1/2}$  para  $\text{KCl}(\text{ac})$  y  $\text{NaCl}(\text{ac})$  a 25°C.

A partir de valores tabulados  $\alpha^\infty$  es posible calcular  $\Lambda_m^\infty$  para un electrolito fuerte como [ecuación (15.81)]:

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty \quad \text{electrolito fuerte} \quad (15.84)^*$$

pues no hay apareamiento iónico en una dilución infinita. Las movilidades  $u^\infty$  se calculan a partir de valores de  $\lambda_m^\infty$  con  $\lambda_{m,B}^\infty = |z_B|Fu_B^\infty$  [ecuación (15.78)]. A partir de los valores  $u^\infty$ , se determina  $t^\infty$  con  $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$  [ecuación (15.73)].

Los números de transporte a dilución infinita y las conductividades molares están relacionados. Para el electrolito fuerte  $M_{\nu+}X_{\nu-}$  se tiene  $t_+ = j_+/j = \kappa_+/ \kappa E = \kappa_+ / \kappa = \lambda_{m,+} c_+ / \Lambda_m c$ . En el límite de dilución infinita no hay pares iónicos y  $c_+ = \nu_+ c$ . Por tanto,

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+ \lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\nu_+ \lambda_{m,+}^\infty}{\nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty} \quad \text{electrolito fuerte} \quad (15.85)$$

con una ecuación similar para  $t_-^\infty$ .

Como la viscosidad del solvente disminuye con el aumento de la temperatura, la movilidad iónica  $u_B^\infty \approx |z_B|e/6\pi\eta r_B$  [ecuación (15.70)] aumenta cuando  $T$  crece. Por tanto,  $\lambda_{m,B}^\infty = |z_B|Fu_B^\infty \approx z_B^2 Fe/6\pi\eta r_B$  se incrementa cuando  $T$  aumenta (figura 15.28).

La cantidad molecular fundamental que gobierna el movimiento de iones en un campo eléctrico aplicado es su movilidad  $u_B \equiv v_B/E$ . La conductividad molar de un ion es el producto de su movilidad y la magnitud de su carga molar:  $\lambda_{m,B} = |z_B|Fu_B$ . La conductividad molar  $\Lambda_m$  del electrolito  $M_{\nu+}X_{\nu-}$  es la suma de las contribuciones de las conductividades molares de los cationes y aniones:  $\Lambda_m = \nu_+ \lambda_{m,+} + \nu_- \lambda_{m,-}$  para un electrolito fuerte sin apareamiento iónico. La conductividad  $\kappa$  de la solución se relaciona con  $\Lambda_m$  mediante  $\Lambda_m \equiv \kappa/c$ . La fracción de la corriente transportada por los cationes es el número de transporte del catión  $t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$ .

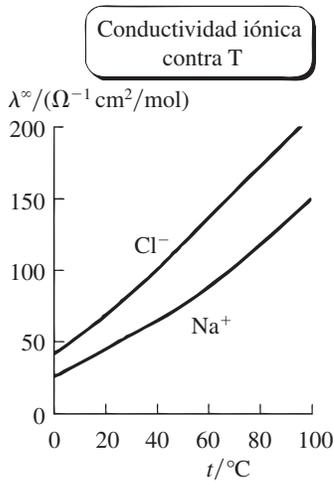


Figura 15.28

$\lambda_m^\infty$  contra temperatura para  $\text{Na}^+(ac)$  y  $\text{Cl}^-(ac)$ .

### Dependencia de la concentración de las conductividades molares

Algunos datos de  $\Lambda_m$  para NaCl y  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en agua a 25°C y 1 atm son:

$c / (\text{mol dm}^{-3})$	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$\Lambda_m(\text{NaCl}) / (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	(126.4)	125.5	123.7	118.4	106.7
$\Lambda_m(\text{CH}_3\text{COOH}) / (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$		134.6	49.2	16.2	5.2

La relación  $\Lambda_m = \sum_B (c_B/c) \lambda_{m,B}$  [ecuación (15.79)] muestra que  $\Lambda_m$  de un electrolito cambia con la concentración por dos razones: a) Las concentraciones iónicas  $c_B$  quizá no sean proporcionales a la concentración estequiométrica de electrolito  $c$  y b) las conductividades molares iónicas  $\lambda_{m,B}$  cambian con la concentración.

El marcado aumento en  $\Lambda_m$  de un ácido débil como el ácido acético cuando  $c$  tiende a cero (figura 15.21b) se debe principalmente al rápido aumento en el grado de disociación cuando  $c$  tiende a cero; véase la ecuación (15.83). Este rápido aumento en  $\Lambda_m$  hace que la extrapolación a  $c = 0$  sea muy difícil para electrolitos débiles. Para electrolitos fuertes aparte de los electrolitos 1:1, una parte de la disminución en  $\Lambda_m$  con el aumento en  $c$  se debe a la formación de pares iónicos, lo cual reduce las concentraciones iónicas. Sin embargo, incluso para electrolitos 1:1, los cuales no muestran un apareamiento iónico significativo en agua,  $\Lambda_m$  disminuye cuando  $c$  crece. Esta disminución proviene de fuerzas interiónicas. Se encuentra que, para un electrolito fuerte, una gráfica de  $\Lambda_m$  contra  $c^{1/2}$  es lineal en diluciones muy altas, y esto permite la extrapolación confiable a  $c = 0$ .

De acuerdo con (15.78), la conductividad molar iónica  $\lambda_{m,B}$  es igual a  $|z_B|Fu_B$ . Si la movilidad  $u_B = v_B/E$  fuera independiente de la concentración,  $\lambda_m$  sería independiente de  $c$ . Sin embargo, la velocidad de arrastre iónica  $v_B$  depende de  $c$  debido a las interacciones interiónicas.

Debye y Hückel aplicaron su teoría de interacciones iónicas para calcular la movilidad eléctrica de iones en soluciones muy diluidas. Onsager mejoró su tratamiento en 1927 para producir la ley límite de (Debye-Hückel-) Onsager. Para el caso especial de un electrolito que produce dos tipos de iones con  $z_+ = |z_-|$ , la ecuación de Onsager para  $\Lambda_m$  en agua a 25°C y 1 atm es

$$\Lambda_m = (c_+/c) \{ \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty - [a z_+^3 + b z_+^3 (\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty)] (c_+/c^\circ)^{1/2} \} \quad (15.86)$$

$$a \equiv 60.6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}, \quad b \equiv 0.230, \quad z_+ = |z_-|, \quad \text{en H}_2\text{O a } 25^\circ\text{C}$$

donde  $c_+$  es la concentración real del catión,  $c$  es la concentración estequiométrica del electrolito y  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$ . (Para la deducción y la fórmula cuando  $z_+ \neq |z_-|$ , véase *Eyring, Henderson y Jost*, vol. IXA, cap. 1.)

Para un electrolito fuerte sin apareamiento iónico y con  $z_+ = |z_-|$ , se tiene  $c_+ = c$  y (15.86) se vuelve

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - (az_+^3 + bz_+^3\Lambda_m^\infty)(c/c^\circ)^{1/2} \quad \text{para } z_+ = |z_-|, \text{ electrolito fuerte} \quad (15.87)$$

donde se usó (15.84). Advierta la dependencia de  $c^{1/2}$ , en concordancia con los datos experimentales para electrolitos fuertes. Los términos  $a$  y  $b$  corrigen respecto de las interacciones interiónicas. Con estos términos omitidos, (15.87) produce el resultado de no interacción  $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$ .

La ecuación de Onsager la cumplen bien las soluciones de electrolitos 1:1 con  $c_+$  mayor que  $0.002 \text{ mol/dm}^3$  y las soluciones muy diluidas de electrolitos de valencia superior si se toma en cuenta el apareamiento iónico al calcular  $c_+$  y  $c_-$ . (Para ecuaciones de conductividad aplicables a concentraciones más altas que la ecuación de Onsager, véase M. Spiro en *Rossiter, Hamilton y Baetzold*, vol. II, pp. 673-679.)

### Aplicaciones de la conductividad

La sustitución de  $\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B$  en  $\kappa = \sum_B \kappa_B$  produce

$$\kappa = \sum_B \lambda_{m,B} c_B$$

La medición de  $\kappa$  permite encontrar el punto extremo de la valoración, ya que la gráfica de  $\kappa$  contra el volumen del reactivo agregado cambia la pendiente en el punto extremo. Por ejemplo, si una solución acuosa de HCl se valora con NaOH,  $\kappa$  disminuye antes que el punto extremo debido a que los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  se están sustituyendo por iones  $\text{Na}^+$ , y  $\kappa$  aumenta después del punto extremo como resultado del aumento en las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ .

Las mediciones de conductividad dan los cambios de concentración durante una reacción química entre iones en solución, lo que permite seguir la de la reacción.

Las mediciones de conductividad sirven para determinar constantes de equilibrio iónico, como las constantes de disociación de ácidos débiles, las constantes de producto de solubilidad, la constante de ionización de agua y las constantes de asociación para la formación de pares iónicos. Considere una solución muy diluida del electrolito MX en la cual hay un equilibrio iónico. Con los valores medidos de  $\Lambda_m \equiv \kappa/c$  se resuelve la ecuación de Onsager (15.86) para la concentración iónica  $c_+$  (véase el siguiente párrafo). Con  $c_+$ , la concentración estequiométrica del electrolito  $c$  y los coeficientes de actividad calculados mediante la ecuación de Debye-Hückel (10.67) se determina la constante de equilibrio iónico  $K_c$  (véase el capítulo 11).

Es conveniente emplear  $\Lambda_m = \kappa/c$  [ecuación (15.58)] para reescribir (15.86) como

$$\kappa = c_+ [\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty - S(c_+/c^\circ)^{1/2}] \quad \text{para } z_+ = |z_-| \quad (15.88)$$

$$S \equiv az_+^3 + bz_+^3(\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty), \quad c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3 \quad (15.89)$$

donde  $S$  incorpora las correcciones de Onsager para la conductividad. La ecuación (15.88) es cúbica en  $c_+^{1/2}$ . En cálculos manuales, es más rápido resolverla mediante aproximaciones sucesivas. Se reescribe la ecuación como

$$c_+ = \frac{\kappa}{\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty - S(c_+/c^\circ)^{1/2}} \quad \text{para } z_+ = |z_-| \quad (15.90)$$

En las altas diluciones en que se aplica la ecuación de Onsager, el término de corrección de fuerzas interiónicas  $S(c_+/c^\circ)^{1/2}$  es mucho menor que  $\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ , de modo que como aproximación inicial se puede establecer  $c_+ = 0$  en el denominador a la derecha de (15.90). La ecuación (15.90) se usa entonces para calcular un valor mejorado de la concentración de cationes  $c_+$ , el cual se sustituye después en el lado derecho de (15.90) para encontrar un valor aún mejor de  $c_+$ . El cálculo se repite hasta que la respuesta converja.

Los problemas 15.58 al 15.61 describen aplicaciones de (15.90) en equilibrios iónicos.

Para usar (15.90), deben conocerse  $\lambda_{m,+}^{\infty}$  y  $\lambda_{m,-}^{\infty}$ . Éstas se encuentran mediante la extrapolación de la movilidad o mediciones del número de transporte en electrolitos fuertes, como ya se analizó. Véanse también los problemas 15.46 y 15.47.

## 15.7 RESUMEN

La tasa de flujo por área de sección transversal unitaria (flujo) de calor, momento, materia y carga en conducción térmica, flujo viscoso, difusión y conducción eléctrica es proporcional al gradiente de temperatura, de velocidad, de concentración y potencial eléctrico, respectivamente, en la dirección de flujo. Las constantes de proporcionalidad son la conductividad térmica  $k$ , la viscosidad  $\eta$ , el coeficiente de difusión  $D$  y la conductividad eléctrica  $\kappa$ .

La teoría cinética junto con un modelo de esfera sólida para interacciones intermoleculares dan expresiones para  $k$ ,  $\eta$  y  $D$  en gases a presiones ni muy altas ni muy bajas. Estas expresiones funcionan muy bien; las desviaciones del experimento se deben principalmente a lo inadecuado del modelo de esfera sólida para representar fuerzas intermoleculares.

La integración de la ley de viscosidad de Newton produce expresiones para las tasas de flujo de líquidos y gases bajo gradientes de presión. La medición de estas tasas de flujo produce  $\eta$ .

Los pesos moleculares de polímeros se determinan a partir de mediciones de viscosidades de solución de polímeros y tasas de sedimentación.

El desplazamiento rms en una dirección dada para una molécula que se difunde se determina a partir de la ecuación de Einstein-Smoluchowski como  $(\Delta x)_{\text{rms}} = (2Dt)^{1/2}$ , donde  $D$  y  $t$  son el coeficiente de difusión y el tiempo. Los coeficientes de difusión en líquidos se estiman mediante la ecuación de Stokes-Einstein  $D_{iB}^{\infty} \approx kT/6\pi\eta_B r_i$  [ecuación (15.37)].

La corriente eléctrica  $I$  se define como la tasa de flujo de carga  $dQ/dt$ . La densidad de corriente eléctrica es  $j \equiv I/\mathcal{A}$ , donde  $\mathcal{A}$  es el área de sección transversal del conductor. La conductividad  $\kappa$  de una sustancia es una propiedad intensiva definida por  $\kappa \equiv j/E$ , donde  $E$  es la magnitud del campo eléctrico que produce el flujo de corriente.

La conductividad molar de una solución de electrolito con concentración estequiométrica  $c$  es  $\Lambda_m \equiv \kappa/c$ . Los iones se mueven a través de una solución de electrolito que transporta corriente con una de arrastre  $v_B$  que es proporcional a la intensidad del campo eléctrico:  $v_B = u_B E$ , donde  $u_B$  es la movilidad eléctrica del ion B. La conductividad de una solución de electrolito está dada por (15.63) como  $\kappa = \sum_B \kappa_B = \sum_B |z_B| F u_B c_B$ . La contribución del ion B a  $\kappa$  es proporcional a su carga molar  $|z_B| F$ , su movilidad  $u_B$  y su concentración  $c_B$ . El número de transporte de un ion es la fracción de corriente que transporta:  $t_B = j_B/j = \kappa_B/\kappa$ . La conductividad molar  $\lambda_{m,B}$  del ion B es  $\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B = |z_B| F u_B$ . La conductividad molar del electrolito  $\Lambda_m$  se relaciona con las conductividades molares y las concentraciones de sus iones; véanse las ecuaciones (15.79) a (15.84).

Las conductividades molares disminuyen con el aumento de la concentración de electrolito como resultado de las fuerzas interiónicas. En soluciones diluidas, esta disminución se calcula a partir de la ecuación de Onsager (15.86), la cual permite encontrar las concentraciones iónicas a partir de conductividades medidas y por tanto produce constantes de equilibrio iónico.

Algunos tipos de cálculo importantes analizados en este capítulo son:

- Cálculo de la conductividad térmica  $k$ , la viscosidad  $\eta$  y el coeficiente de autodifusión  $D_{jj}$  de un gas a partir de las ecuaciones de la teoría cinética de esfera sólida (15.12), (15.25) y (15.42).
- Cálculo del diámetro de esfera sólida de un gas a partir de su viscosidad utilizando (15.25).
- Uso de la ley de Poiseuille (15.17) o (15.18) para calcular la tasa de flujo de un líquido o gas en un tubo a partir de la viscosidad, o para calcular la viscosidad a partir de la tasa de flujo.
- Cálculo de pesos moleculares de viscosidad promedio de polímeros a partir de datos de viscosidad utilizando (15.28).
- Cálculo de  $(\Delta x)_{\text{rms}}$  en difusión mediante la ecuación de Einstein-Smoluchowski  $(\Delta x)_{\text{rms}} = (2Dt)^{1/2}$ .
- Estimación de los coeficientes de difusión en líquidos utilizando las ecuaciones de Stokes-Einstein (15.37) y (15.38).
- Cálculo de los pesos moleculares de polímeros a partir de coeficientes de sedimentación utilizando (15.45).
- Cálculo de la conductividad  $\kappa$  de una solución de electrolito a partir de la resistencia de la solución y de la resistencia en la misma celda de una solución de KCl de  $\kappa$  conocida.
- Cálculo de la conductividad molar  $\Lambda_m \equiv \kappa/c$ .
- Estimación de radios iónicos en solución a partir de movilidades utilizando (15.70).
- Cálculo de valores iónicos  $\lambda_m$  a partir de movilidades con  $\lambda_{m,B} = |z_B| F u_B$ .
- Cálculo de  $\Lambda_m^{\infty}$  a partir de valores iónicos  $\Lambda_m^{\infty}$  utilizando (15.84).

- Cálculo de concentraciones iónicas y constantes de equilibrio a partir de conductividades en soluciones muy diluidas utilizando la ecuación de Onsager.

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

*Present*, caps. 3 y 4; *Kauzmann*, cap. 5; *Kennard*, cap. 4; *Poling*, *Prausnitz* y *O'Connell*, caps. 9-11; *Bird*, *Stewart* y *Lightfoot*; *Robinson* y *Stokes*, caps. 5, 6, 7 y 10; *Bockris* y *Reddy*, cap. 4.

Conductividad térmica: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 5b, pp. 39-203; Y. S. Touloukian y C. Y. Ho (eds.), *Thermophysical Properties of Matter*, vols. 1-3, Plenum, 1970-1976.

Viscosidad: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 5a, pp. 1-512; J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, vols. 1 y 2, Elsevier, 1960, 1965.

Coefficientes de difusión: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 5a, págs. 513-725 y pt. 5b, pp. 1-39; T. R. Marrero y E. A. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 3 (1972).

Conductividades molares y números de transporte: *Landolt-Börnstein*, 6a. ed., vol. II, pt. 7, pp. 27-726; M. Spiro en *Rosster*; *Hamilton* y *Baetzold*, vol. II, pp. 782-785.

## PROBLEMAS

### Sección 15.2

**15.1** ¿Verdadero o falso? *a*) La conductividad térmica  $k$  de una fase es una propiedad intensiva que depende de  $T$ ,  $P$  y la composición de la fase. *b*) La tasa de flujo de calor  $dq/dt$  a través del plano  $yz$  es proporcional al gradiente de temperatura  $dT/dx$  en ese plano. *c*) La ley de Fourier de la conducción térmica se cumple a presiones de gas muy bajas.

**15.2** Si la distancia entre las fuentes en la figura 15.1 es 200 cm, las temperaturas de las fuentes son 325 y 275 K, la sustancia es una barra de hierro con área de sección transversal de 24 cm<sup>2</sup>,  $k = 0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y está presente un estado estable, calcule *a*) el calor que fluye en 60 s y *b*)  $\Delta S_{\text{univ}}$  en 60s.

**15.3** Con el valor de  $d$  en (15.26) calcule la conductividad térmica de He a 1 atm y 0°C y a 10 atm y 100°C. El valor experimental a 0°C y 1 atm es  $1.4 \times 10^{-3} \text{ J cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**15.4** A partir de los datos en (15.26) y el apéndice calcule la conductividad térmica de CH<sub>4</sub> a 25°C y 1 atm. El valor experimental es  $0.034 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

**15.5** Bridgman dedujo la siguiente ecuación de la teoría cinética para la conductividad térmica de un líquido (véase *Bird*, *Stewart* y *Lightfoot*, p. 260, para la deducción):

$$k = \frac{3R}{N_A^{1/3} V_m^{2/3}} \left( \frac{C_{p,m}}{C_{v,m} \rho \kappa} \right)^{1/2}$$

donde  $R$  es la constante de gas y  $\rho$ ,  $\kappa$  y  $V_m$  son la densidad, compresibilidad isotérmica y volumen molar del líquido. Esta ecuación funciona sorprendentemente bien, en especial si el factor 3 se sustituye por 2.8. Este es el conocido principio científico del factor del maquillaje. Use esta ecuación con el 3 cambiado por 2.8 para estimar la conductividad térmica del agua a 30°C y 1 atm; recurra a los datos de la ecuación (4.54) y anteriores a ella. El valor experimental es  $6.13 \text{ mJ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### Sección 15.3

**15.6** ¿Verdadero o falso? *a*) Para flujo de fluido laminar en un tubo cilíndrico, la velocidad de flujo es la misma en todos los puntos en un plano perpendicular al eje del tubo. *b*) Para flujo de fluido laminar en un tubo cilíndrico, la velocidad de flujo máxima está en el centro del tubo. *c*) Cuando aumenta la temperatura, la viscosidad de los líquidos

suele disminuir y la viscosidad de los gases por lo común se incrementa. *d*) La ley de viscosidad de Newton no es válida a tasas de flujo en extremo elevadas.

**15.7** El número de Reynolds  $Re$  se define por medio de  $Re = \rho \langle v_y \rangle d / \eta$ , donde  $\rho$  y  $\eta$  son la densidad y viscosidad de un fluido que fluye con velocidad promedio  $\langle v_y \rangle$  en un tubo de diámetro  $d$ . (El símbolo de dos letras  $Re$  representa una sola cantidad física.) La experiencia indica que cuando  $Re < 2000$ , el flujo es laminar. Para agua que fluye en un tubo de 1.00 cm de diámetro, calcule el valor máximo de  $\langle v_y \rangle$  para flujo laminar a 25°C ( $\eta = 0.89 \text{ cP}$ ).

**15.8** *a*) Para cierto líquido que fluye a través de un tubo cilíndrico de 0.200 cm de diámetro interior y longitud de 24.0 cm se descarga un volumen de 148 cm<sup>3</sup> en 120 s cuando la caída de presión entre los extremos del tubo es 32.0 torr. La densidad del líquido es 1.35 g/cm<sup>3</sup>. Determine la viscosidad del líquido. *b*) Calcule el número de Reynolds (problema 15.7) y verifique que el flujo es laminar. (*Sugerencia*: demuestre que  $\langle v_y \rangle = V / \mathcal{A} t$ , donde  $V/t$  es la tasa de flujo y  $\mathcal{A}$  es el área de la sección transversal.)

**15.9** La viscosidad y densidad a temperatura corporal de la sangre humana son 4 cP y 1.0 g/cm<sup>3</sup>. La tasa de flujo de la sangre desde el corazón a través de la aorta es de 5 L/min en una persona en reposo. El diámetro de la aorta es por lo común de 2.5 cm. Con esta tasa de flujo *a*) determine el gradiente de presión a lo largo de la aorta, *b*) encuentre la velocidad de flujo promedio (véase el problema 15.8*b*), *c*) encuentre el número de Reynolds (problema 15.7) y decida si el flujo es laminar o turbulento. Repita *c*) para una tasa de flujo de 30 L/min, la tasa de flujo máxima durante la actividad física.

**15.10** La viscosidad de O<sub>2</sub> a 0°C y presiones dentro de un orden de magnitud de 1 atm es  $1.92 \times 10^{-4} \text{ P}$ . Calcule la tasa de flujo (en g/s) de O<sub>2</sub> a 0°C a través de un tubo de diámetro interior de 0.420 mm y 220 cm de largo cuando las presiones de entrada y salida son 1.20 y 1.00 atm.

**15.11** Cuando se colocan 10.0 mL de agua a 20°C en un discómetro de Ostwald, se requieren 136.5 s para que el nivel del líquido descienda desde la primera marca hasta la segunda. Para 10.0 mL de hexano a 20°C en el mismo viscosímetro, el tiempo correspondiente es de 67.3 s. Determine la viscosidad del hexano a 20°C y 1 atm. Datos a 20°C y 1 atm:  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1.002 \text{ cP}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0.659 \text{ g/cm}^3$ .

**15.12** Deduzca la ley de Poiseuille del modo siguiente. *a)* Considere una porción cilíndrica sólida  $C$  de fluido de longitud  $dy$ , radio  $s$  y eje que coincide con el eje del tubo (figura 15.9). Sean  $P$  y  $P + dP$  las presiones en los extremos izquierdo y derecho  $C$ , respectivamente ( $dP$  es negativa). Como se analizó en la sección 15.3, cada capa cilíndrica infinitesimalmente delgada de fluido dentro de  $C$  fluye a velocidad constante y por eso no se acelera. Por tanto, la fuerza total sobre  $C$  es cero. La fuerza sobre  $C$  es la suma de las fuerzas de la presión del fluido en cada extremo de  $C$  y la fuerza viscosa sobre la superficie curva exterior de  $C$ , debida al fluido en movimiento más lento justo afuera de  $C$ . El área de la superficie curva de  $C$  es igual a su circunferencia  $2\pi s$  veces su longitud  $dy$ . Iguala a cero la fuerza total sobre  $C$  para demostrar que

$$dv_y/ds = (s/2\eta) (dP/dy)$$

Integre esta ecuación y use la condición de no deslizamiento  $v_y = 0$  en  $s = r$  para demostrar que

$$v_y = (1/4\eta)(r^2 - s^2)(-dP/dy)$$

*b)* Considere un cascarón delgado de fluido entre los cilindros de radios  $s$  y  $s + ds$ . Todo el fluido en este cascarón se mueve velocidad  $v_y$ . Muestre que el volumen del fluido en el cascarón que pasa a una posición dada en el tiempo  $dt$  es  $2\pi s v_y ds dt$ . Para obtener el volumen total de  $dV$  que fluye a través de una sección transversal del tubo en el tiempo  $dt$ , integre esta expresión sobre todos los cascarones de  $s = 0$  hasta  $s = r$ , y utilice el resultado de *a)* para  $v_y$ , y  $dm = \rho dV$  con el fin de demostrar que la tasa de flujo de masa a través del tubo es

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 \rho}{8\eta} \left( -\frac{dP}{dy} \right) \quad (15.91)$$

Por conservación de masa,  $dm/dt$  es constante a lo largo del tubo. En un líquido,  $\rho$  puede considerarse en esencia constante a lo largo del tubo. Separe las variables  $P$  y  $y$  en (15.91), integre desde un extremo del tubo hasta el otro y obtenga con  $dm = \rho dV$  la ley de Poiseuille (15.17). *c)* En un gas,  $\rho$  no es constante a lo largo del tubo porque  $P$  varía a lo largo del mismo. Sustituya  $\rho = PM/RT$  en (15.91), separe  $P$  y  $y$ , e integre para obtener (15.18). (Véase también el problema 15.13.)

**15.13** Al derivar la ley de Poiseuille (15.17), se afirmó que  $v_y$  depende sólo de  $s$ . Podría cuestionarse si  $v_y$  depende también de la distancia  $y$  a lo largo del tubo cilíndrico. Considere un delgado cascarón de fluido entre los cilindros de radios  $s$  y  $s + ds$ . Muestre que la masa  $dm$  del fluido en este delgado cascarón que pasa por una posición fija en el tiempo  $dt$  es  $dm = \rho v_y dA dt$ , donde  $dA$  es el área de la sección transversal del cascarón. Por conservación de la masa,  $dm/dt$  debe ser constante a lo largo del tubo. En un líquido,  $\rho$  es casi independiente de  $P$ , por lo que  $v_y$  es en esencia constante a lo largo del tubo. En un gas,  $\rho$  varía en gran medida con  $P$ . En consecuencia, para el flujo de un gas,  $v_y$  sí depende de  $y$ . Al deducir (15.18) en el problema 15.12 se supuso que el fluido viajaba con  $v_y$  constante a lo largo del tubo (sin aceleración). Esta suposición es falsa para el flujo de un gas, por lo que la ecuación (15.18) es una aproximación, válida si  $P_1$  y  $P_2$  están razonablemente cerca una a otra.

**15.14** Calcule la velocidad inicial de caída en agua a 25°C de una bola de acero esférica de 1.00 mm de diámetro y 7.8 g/cm<sup>3</sup> de densidad. Repita con glicerol (densidad igual a 1.25 g/cm<sup>3</sup>). Emplee los datos que siguen a (15.14).

**15.15** Algunas viscosidades de CO<sub>2</sub>(g) a 1 atm son 139, 330 y 436  $\mu$ P (micropoise) a 0°C, 490°C y 850°C, respectivamente. Calcule el

diámetro aparente de esfera sólida de CO<sub>2</sub> con cada una de estas temperaturas.

**15.16** La viscosidad de H<sub>2</sub> a 0°C y 1 atm es 8.53  $\mu$ Pa s. Encuentre la viscosidad de D<sub>2</sub> a 0°C y 1 atm.

**15.17** *a)* Encuentre  $M_n$  y  $M_w$  para una muestra de polímero que es una mezcla equimolar de especies con pesos moleculares  $2.0 \times 10^5$  y  $6.0 \times 10^5$  *b)*. Determine  $M_n$  y  $M_w$  para una muestra de polímero que es una mezcla de pesos iguales de especies con pesos moleculares de  $2.0 \times 10^5$  y  $6.0 \times 10^5$ .

**15.18** Para soluciones de poliestireno en benceno a 25°C, se midieron las siguientes viscosidades relativas como función de la concentración de masa de poliestireno  $\rho_B$ :

$\rho_B$ /(g/dm <sup>3</sup> )	1.000	3.000	4.500	6.00
$\eta_r$	1.157	1.536	1.873	2.26

Para poliestireno en benceno a 25°C, las constantes en (15.28) son  $K = 0.034$  cm<sup>3</sup>/g y  $a = 0.65$ . Encuentre el peso molecular promedio viscoso de una muestra de poliestireno.

## Sección 15.4

**15.19** ¿Verdadero o falso? *a)* La difusión surge de diferencias de presión. *b)* La difusión no ocurre en sólidos. *c)* A 1 atm, los coeficientes de difusión son mucho mayores en gases que en líquidos. *d)* El desplazamiento neto rms de moléculas que se difunden es proporcional al tiempo de difusión. *e)* Para una colección de moléculas que se difunden sin paredes de frontera,  $\langle \Delta x \rangle$  es cero. *f)* Para una colección de moléculas que se difunden sin paredes de frontera,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  es cero.

**15.20** *a)* Para Sb que se difunde en Ag a 20°C, ¿cuántos años se tardará  $(\Delta x)_{rms}$  en alcanzar 1 cm? Consulte la sección 15.4 para  $D$ . *b)* Repita *a)* con Al difundiendo en Cu a 20°C.

**15.21** Calcule  $(\Delta x)_{rms}$  para una molécula de sacarosa en una solución acuosa diluida a 25°C con tiempos de *a)* 1 min, *b)* 1 hr y *c)* 1 día (consulte la sección 15.4 para  $D$ ).

**15.22** Si  $r$  es el desplazamiento neto de una molécula que se difunde en el tiempo  $t$ , demuestre que  $r_{rms} = (6Dt)^{1/2}$ .

**15.23** Observaciones de Perrin sobre partículas esféricas de gambogia (resina de goma obtenida de árboles nativos de Cambodia), con radio promedio de  $2.1 \times 10^{-5}$  cm suspendidas en agua a 17°C (para las cuales  $\eta = 0.011$  P) dieron  $10^4(\Delta x)_{rms}$  como 7.1, 10.6 y 11.3 cm para intervalos de 30, 60 y 90 s, respectivamente. Calcule los valores de la constante de Avogadro a partir de estos datos.

**15.24** Suponga que se encuentran los siguientes valores de  $\Delta x$  (en  $\mu$ m) en observaciones de intervalos en partículas que experimentan movimiento browniano: -5.3, +3.4, -1.9, -0.4, +0.5, +3.1, -0.2, -3.5, +1.4, +0.3, -1.0, +2.6. Calcule  $\langle \Delta x \rangle$  y  $(\Delta x)_{rms}$ .

**15.25** Con (15.26) calcule  $D_{jj}$  para O<sub>2</sub> a 0°C y *a)* 1.00 atm, y *b)* 10.0 atm. El valor experimental a 0°C y 1 atm es 0.19 cm<sup>2</sup>/s.

**15.26** *a)* Para obtener una ecuación teórica relativa al coeficiente de autodifusión  $D_{jj}$  de un líquido puro, suponga que el volumen del líquido se divide en celdas cúbicas, cada una con una longitud de arista  $2r_j$  y con una molécula esférica  $j$  de radio  $r_j$ . Si  $V_{m,j}$  es el volumen molar del líquido  $j$ , demuestre que  $r_j = \frac{1}{2}(V_{m,j}/N_A)^{1/3}$ , de manera que (15.38) se convierte en  $D_{jj} \approx (kT/2\pi\eta_j)(N_A/V_{m,j})^{1/3}$ , ecuación debida a Li y Chang. Esta ecuación produce  $D_{jj}$  con errores característicos de 10%. *b)* Estime  $D_{jj}$  para agua a 25°C y 1 atm ( $\eta = 0.89$  cP) y compare con el valor experimental de  $2.4 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s.

**15.27** Calcule  $D_{\text{Hb}}^{\infty}$  para  $\text{N}_2$  en agua a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm; emplee los datos de la sección 15.3. El valor experimental es  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**15.28** a) Verifique que la teoría rigurosa predice para moléculas de gas de esfera sólida  $D_{ij} = 6\eta/5\rho$ . b) Para Ne a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm,  $\eta = 2.97 \times 10^{-4} \text{ P}$ . Prediga  $D_{ij}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1.00 atm. El valor experimental es  $0.44 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**15.29** Calcule  $D_{\text{Hb}}$  para hemoglobina en agua a  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\eta = 0.89 \text{ cP}$ ), dado que  $V_m = 48\,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para hemoglobina. Suponga que las moléculas son esféricas y estime el volumen de una molécula como  $V_m/N_A$ . El valor experimental es  $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**15.30** a) Verifique que la ecuación (15.33) puede escribirse como  $x F_x(t) - \frac{1}{2} f d(x^2)/dt = \frac{1}{2} m d^2(x^2)/dt^2 - m(dx/dt)^2$ . b) Tome el promedio de la ecuación en a) sobre muchas partículas coloidales y note que  $\langle x F_x \rangle = 0$ , porque  $F_x$  y  $x$  varían de manera independiente entre sí y es probable que cada una sea tanto positiva como negativa. Demuestre que  $\langle m(dx/dt)^2 \rangle = 2\langle \varepsilon_x \rangle = kT$ , donde  $\langle \varepsilon_x \rangle$  es la energía cinética promedio de la partícula en la dirección  $x$ , y donde se supone que  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$ . c) Demuestre que  $m ds/dt + fs = 2kT$ , donde  $s \equiv d\langle x^2 \rangle/dt$ . d) Muestre que la ecuación en c) se integra como  $2kT - fs = e^{-fc/m} e^{-ft/m}$ , donde  $c$  es una constante de integración. La exponencial  $e^{-ft/m}$  es en esencia cero para un valor no infinitesimal de  $t$  (véase la parte e), de modo que  $s \equiv d\langle x^2 \rangle/dt = 2kT/f$ . Muestre que esta ecuación se integra a (15.34) si se establece  $x = 0$  a  $t = 0$ . e) En d), haga que  $e^{-ft/m}$  sea igual a 0. Para una partícula coloidal esférica de  $10^{-3} \text{ cm}$  de radio y  $3 \text{ g/cm}^3$  de densidad que experimenta movimiento browniano en agua a temperatura ambiente ( $\eta = 0.01 \text{ P}$ ), calcule  $e^{-ft/m}$  para  $t = 1 \text{ s}$ .

**15.31** Considere una difusión con  $T$  y  $P$  constantes en soluciones de las sustancias  $A$  y  $B$ , con la suposición de que  $\Delta V = 0$  para la mezcla de todas las soluciones de  $A$  y  $B$ . Como  $\Delta_{\text{mez}} V = 0$ , los volúmenes molares parciales  $\bar{V}_A$  y  $\bar{V}_B$  son constantes. De acuerdo con (9.14) el cambio de volumen en el tiempo  $dt$  en la solución en un lado del plano a través del cual ocurre la difusión es  $dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B$ , donde  $dn_A$  y  $dn_B$  son los números de moles que pasan a través de este plano en el tiempo  $dt$ . a) Resuelva las ecuaciones de (15.30) respecto de  $dn_A$  y  $dn_B$ , y sustituya los resultados en  $dV = 0$  para demostrar que  $D_{AB}\bar{V}_A(dc_A/dx) + D_{BA}\bar{V}_B(dc_B/dx) = 0$ . b) Con (9.16) obtenga  $c_A\bar{V}_A + c_B\bar{V}_B = 1$ . Distinga esta ecuación respecto de  $x$  y combine el resultado con el de a) para mostrar que  $D_{AB} = D_{BA}$ .

**15.32** “Deduzca” la ecuación de Einstein-Smoluchowski  $(\Delta x)_{\text{rms}} = (2Dt)^{1/2}$  del modo siguiente. Considere tres planos I, M y D (izquierda, medio y derecha) perpendiculares al eje  $x$  y separados por una distancia  $(\Delta x)_{\text{rms}}$  entre I y M y entre M y D, donde  $(\Delta x)_{\text{rms}}$  corresponde al tiempo  $t$ . Considere que el gradiente de concentración  $dc/dx$  es constante y que  $c_I$  y  $c_D$  son las concentraciones promedio de las especies que se difunden en las regiones entre I y M y M y D, respectivamente. Todas las moléculas de las especies que se difunden entre I y M están a una distancia  $(\Delta x)_{\text{rms}}$  de M y son por tanto capaces de cruzarlo en el tiempo  $t$ . Sin embargo, la mitad de estas moléculas tiene una  $\Delta x$  positiva y la mitad una  $\Delta x$  negativa, por lo que sólo la mitad de estas moléculas cruza M en el tiempo  $t$ . Lo mismo ocurre con las moléculas entre M y D. Demuestre que la tasa neta del flujo de las especies que se difunden a la derecha a través del plano M es

$$dn/dt = \Delta n/\Delta t = \frac{1}{2}(c_L - c_R)\mathcal{A}(\Delta x)_{\text{rms}}/t$$

donde  $\mathcal{A}$  es el área de M. Demuestre que el gradiente de concentración en M es  $dcdx = (c_R - c_L)/(\Delta x)_{\text{rms}}$ . Sustituya estas dos expresiones en la ley de Fick (15.30) y obtenga  $(\Delta x)_{\text{rms}} = (2Dt)^{1/2}$ .

**15.33** Para hemoglobina humana en agua a  $20^{\circ}\text{C}$ , se encuentra que  $\bar{v}^{\infty} = 0.749 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $D^{\infty} = 6.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , y  $s^{\infty} = 4.47 \times 10^{-13} \text{ s}$ . La

densidad del agua a  $20^{\circ}\text{C}$  es  $0.998 \text{ g/cm}^3$ . Calcule el peso molecular de la hemoglobina humana.

**15.34** a) La difusión de un soluto ubicado en un principio en el plano  $x = 0$  (figura 15.17) se simula en una hoja de cálculo Excel como sigue: llene las celdas C3, D3, ..., GT3, GU3 con los enteros  $-100, -99, \dots, 99, 100$  mediante un método eficiente. Ponga cero en las celdas de la fila 5 C5, D5, ..., GU5 y después cambie la entrada CY5 a 10000. Imagine el eje  $x$  dividido en intervalos diminutos, cada uno del mismo ancho. Las entradas de la fila 3 dan la distancia (en unidades arbitrarias) de cada intervalo desde el origen en CY3. Los números de la fila 5 dan el número de moléculas presentes en un principio en cada intervalo. Suponga que la difusión aleatoria durante cada pequeño intervalo de tiempo  $\delta t$  causa que un tercio de las moléculas en el intervalo  $i$ ésimo del eje  $x$  se mueve al intervalo  $i - 1$ , un tercio permanece en el intervalo  $i$  y un tercio se mueve al intervalo  $i + 1$ . Ingrese la fórmula = (B5+C5+D5) / 3 en la celda C6. Seleccione C6 y pulse Copiar en el menú Edición. Del menú Edición, elija Ir a; después en la casilla Referencia introduzca C6 : GU1005 y pulse Aceptar, esto selecciona el bloque rectangular de celdas de C6 a GU1005. Desde el menú Edición, elija Pegar y pulse Aceptar. [En Excel 2007, los íconos Copiar y Pegar se encuentran en la pestaña Inicio (en el Portapapeles), e Ir a se encuentra pulsando Encontrar y seleccionar en la casilla Inicio, y después pulsando Ir a]. Examine algunas fórmulas en el bloque de C6 a GU1005 y cerciórese de que cada entrada de celda sea un tercio de la suma de las entradas de las tres celdas en la fila anterior que está más cerca de la celda en cuestión. Así, cada fila sucesiva da la distribución de moléculas después de un intervalo adicional. Para eliminar los molestos lugares decimales, seleccione todas las celdas, elija Celdas en el menú Formato, pulse la pestaña Número, pulse la categoría Número y cambie el número de lugares decimales a cero (en Excel 2007, en la pestaña Inicio pulse el símbolo de la casilla de diálogo a la derecha de Número, pulse Número en la casilla Categoría e ingrese 0 como el número de lugares decimales). Después de preparar la hoja de cálculo, efectúe una gráfica Columna de los datos en la fila 1005. b) Utilice la hoja de cálculo para calcular  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  después de 10, 100 y 1000 intervalos con  $\langle s^2 \rangle = \sum_s (n_s s^2/N)$ , la ecuación después de (14.39). ¿Se cumple bien la relación  $\langle (\Delta x)^2 \rangle \propto t$ ? d) Si cada intervalo de la hoja de cálculo es 1 s y cada intervalo del eje  $x$  es  $10^{-6} \text{ cm}$ , calcule el coeficiente de difusión  $D$  con  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  después de 1000 intervalos. e) Suponga que se asume que, después de cada intervalo, 40% de las moléculas permanece en el mismo intervalo  $x$ , 25% se mueven al intervalo hacia la izquierda, 5% se mueven dos intervalos a la izquierda, 25% se mueven un intervalo a la derecha y 5% se mueven dos intervalos a la derecha. Revise la hoja de cálculo de acuerdo con esta regla y repita todos los cálculos anteriores.

## Sección 15.5

**15.35** Para una corriente de 1.0 A en un alambre metálico con área de sección transversal igual a  $0.02 \text{ cm}^2$ , ¿cuántos electrones pasan a través de una sección transversal en 1.0 s?

**15.36** Calcule la resistencia a  $20^{\circ}\text{C}$  de un alambre de cobre con longitud de 250 cm y área de sección transversal de  $0.0400 \text{ cm}^2$ , dado que la resistividad de Cu a  $20^{\circ}\text{C}$  es  $1.67 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ .

**15.37** Calcule la corriente en un resistor de  $100 \Omega$  cuando la diferencia de potencial en sus extremos es 25 V.

**15.38** En un experimento de electrólisis, una corriente de 0.10 A fluye a través de una solución de conductividad  $\kappa = 0.010 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y área de sección transversal de  $10 \text{ cm}^2$ . Encuentre la intensidad del campo eléctrico en la solución.

## Sección 15.6

**15.39** ¿Verdadero o falso? a)  $\Lambda_m$  para un electrolito fuerte en agua disminuye cuando aumenta la concentración del electrolito. b) A bajas concentraciones,  $\kappa$  para un electrolito fuerte en agua aumenta cuando aumenta la concentración del electrolito. c)  $\kappa$  para un electrolito fuerte en agua siempre aumenta cuando se incrementa la concentración del electrolito. d) Para el ácido débil HX,  $\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ . e) Para NaCl(ac),  $\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ .

**15.40** Calcule la masa de Cu depositada en 30.0 min a partir de una solución de  $\text{CuSO}_4$  mediante una corriente de 2.00 A.

**15.41** Se observan las siguientes resistencias a 25°C en una celda de conductividad llena con diversas soluciones: 411.82  $\Omega$  para una solución de KCl de 0.741913% en peso; 10.875 k $\Omega$  para una solución de 0.001000 mol/dm<sup>3</sup> de  $\text{MCl}_2$ ; 368.0 k $\Omega$  en agua deionizada para preparar las soluciones. Se sabe que la conductividad de una solución de KCl de 0.741913% es 0.012856 ( $\Omega \text{ int. U.S.}$ )<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> a 25°C. El ohm internacional U.S. es una unidad obsoleta igual a 1.000495  $\Omega$ . Calcule a) la constante de celda; b)  $\kappa$  de  $\text{MCl}_2$  en una solución acuosa a 25°C de 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>; c)  $\Lambda_m$  de  $\text{MCl}_2$  en esta solución; d)  $\Lambda_{\text{ec}}$  de  $\text{MCl}_2$  en esta solución.

**15.42** Para una solución acuosa de 5.000 mmol/dm<sup>3</sup> de  $\text{SrCl}_2$  a 25°C, la conductividad es 0.1242 S m<sup>-1</sup> (donde S indica siemens). Para  $\text{SrCl}_2$  en esta solución, calcule a)  $\Lambda_m$  y b)  $\Lambda_{\text{ec}}$ .

**15.43** Se aplicó el método de la frontera móvil a una solución acuosa de 0.02000 mol/dm<sup>3</sup> de NaCl a 25°C con  $\text{CdCl}_2$  como la siguiente. Para una corriente mantenida constante a 1.600 mA, Longworth observó que la frontera se movió 10.00 cm en 3 453 s en un tubo de área de sección transversal promedio de 0.1115 cm<sup>2</sup>. La conductividad de esta solución de NaCl a 25°C es  $2.313 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Calcule  $u(\text{Na}^+)$  y  $t(\text{Na}^+)$  en esta solución.

**15.44** a) Demuestre que el número de transporte  $t_B$  se calcula a partir de datos de frontera móvil con

$$t_B = |z_B| F c_B \Delta x / Q$$

donde  $Q$  es la carga que fluye cuando la frontera se mueve una distancia  $x$ . b) Se aplicó el método de la frontera móvil a una solución acuosa de 33.27 mmol/dm<sup>3</sup> de  $\text{GdCl}_3$  a 25°C con LiCl como la siguiente solución. Para una corriente constante de 5.594 mA, se necesitaron 4406 para que la frontera viajara entre las dos marcas en el tubo; se sabía que el volumen entre estas marcas era 1.111 cm<sup>3</sup>. Determine los números de transporte de cationes y aniones en esta solución de  $\text{GdCl}_3$ .

**15.45** Una solución acuosa de KCl de 0.14941% en peso a 25°C se electrolizó en un aparato de Hittorf con dos electrodos Ag–AgCl. La reacción en el cátodo fue  $\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ ; la reacción en el ánodo fue la inversa de la anterior. Después del experimento se encontró que se habían depositado 160.24 mg de Ag en un coulómetro conectado en serie con el aparato y que el compartimiento del cátodo contenía 120.99 g de solución que era de 0.19404% en peso KCl. Calcule  $t_+$  y  $t_-$  en la solución de KCl utilizada en el experimento. Ignore el transporte de agua por parte de los iones. (Sugerencia: Use el hecho de que la masa del agua en el compartimiento del cátodo permanece constante).

**15.46** a) Se encuentran los siguientes valores de  $\Lambda_m^\infty$  en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  para soluciones a 25°C en el solvente metanol:  $\text{KNO}_3$ , 114.5; KCl, 105.0; LiCl, 90.9. Sólo con estos datos, calcule  $\Lambda_m^\infty$  para  $\text{LiNO}_3$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C. b) Se encuentran los siguientes valores de  $\Lambda_m^\infty$

en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  para soluciones acuosas a 25°C: HCl, 426; NaCl, 126;  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 91. Sólo con estos datos, calcule  $\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$  para  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en agua a 25°C.

**15.47** Para encontrar valores de  $\lambda_m^\infty$  en un solvente dado, sólo se necesita un número de transporte exacto en el solvente. Para el solvente  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C se encontró que el número de transporte de cationes  $t^\infty$  en NaCl es 0.463. Los valores observados de  $\lambda_m^\infty$  en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C son 96.9 para NaCl; 106.4 para  $\text{NaNO}_3$ ; 100.2 para  $\text{LiNO}_3$ ; 107.0 para NaCNS; 192 para HCl; 244 para  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ . Encuentre  $\lambda_m^\infty$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 25°C para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

**15.48** Para  $\text{ClO}_4^-$  en agua a 25°C,  $\lambda_m^\infty = 67.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . a) Calcule  $u^\infty(\text{ClO}_4^-)$  en agua a 25°C. b) Calcule la velocidad de arrastre  $v^\infty(\text{ClO}_4^-)$  en agua a 25°C en un campo de 24 V/cm. c) Estime el radio del ion hidratado de perclorato.

**15.49** A partir de datos tabulados de  $\lambda_m^\infty$  en la sección 15.6, calcule  $\Lambda_m^\infty$  para los siguientes electrolitos en agua a 25°C: a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; c)  $\text{MgSO}_4$ ; d)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**15.50** Con datos de  $\lambda_m^\infty$  de la sección 15.6 calcule  $f^\infty(\text{Mg}^{2+})$  y  $f^\infty(\text{NO}_3^-)$  para  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$  a 25°C.

**15.51** Para  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  a 25°C y 1 atm,  $\Lambda_m^\infty = 259.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  y  $t_+^\infty = 0.386$ . Sólo estos números encuentre  $\lambda_m^\infty$  de  $\text{Na}^+(\text{ac})$  y de  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$  a 25°C y 1 atm.

**15.52** Una solución muy diluida de  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  se electroliza con electrodos inertes, y se deposita 1.00 mmol de Ag. Con los datos de dilución infinita de la sección 15.6 estime el número de moles de  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$  que cruzaron el plano a la mitad entre los electrodos durante la electrolisis.

**15.53** La carga de  $\text{Mg}^{2+}$  es el doble que la de  $\text{Na}^+$ , y a partir de la ecuación (15.70) cabría esperar por tanto que  $\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$  tuviera una  $u^\infty$  mucho mayor que  $\text{Na}^+(\text{ac})$ . En realidad, estos iones tienen movilidades muy similares. Explique por qué.

**15.54** a) ¿Cuál de las siguientes cantidades debe ser la misma para  $\text{CaCl}_2(\text{ac})$  que para  $\text{NaCl}(\text{ac})$  a la misma temperatura y presión:  $\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ ,  $t^\infty(\text{Cl}^-)$ ,  $u^\infty(\text{Cl}^-)$ ? b) ¿Debe ser  $u(\text{Cl}^-)$  la misma en soluciones de NaCl y KCl de 1.00 mol/dm<sup>3</sup> con las mismas  $T$  y  $P$ ?

**15.55** Para una solución de  $\text{NaCl}(\text{ac})$ , ¿cuál de las siguientes cantidades tiende a cero cuando la concentración de NaCl tiende a cero? Suponga que se sustrajo la contribución del solvente a la conductividad.  $\Lambda_m$ ; b)  $\kappa$ ; c)  $\lambda_m(\text{Na}^+)$ ; d)  $t(\text{Na}^+)$ .

**15.56** a) Emplee (15.70) para demostrar que

$$\frac{d \ln \lambda_m^\infty}{dT} \approx -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$$

b) Las viscosidades del agua a 1 atm y 24°C, 25°C y 26°C son 0.9111, 0.8904 y 0.8705 cP, respectivamente. Aproxime  $d\eta/dT$  con  $\Delta\eta/\Delta T$  y muestre que la ecuación en a) predice  $d \ln \lambda_m^\infty/dT \approx 0.023 \text{ K}^{-1}$  para todos los iones en agua a 25°C. Los valores experimentales para esta cantidad son por lo común de 0.018 a 0.022  $\text{K}^{-1}$ . c) Estime  $\lambda_m^\infty$  para  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$  a 35°C y 1 atm a partir del valor tabulado de 25°C.

**15.57** a) Con la ecuación de Onsager calcule  $\Lambda_m$  y  $\kappa$  para una solución de 0.00200 mol/dm<sup>3</sup> de  $\text{KNO}_3$  en agua a 25°C y 1 atm. b) Encuentre la resistencia de esta solución en una celda de conductividad con electrodos de 1.00 cm<sup>2</sup> de área y separación de 10.0 cm.

**15.58** La conductividad de agua pura a 25°C y 1 atm es  $5.47 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . [H. C. Duecker y W. Haller, *J. Phys. Chem.*, **66**, 225 (1962).] Con (15.90) determine  $K_c$  correspondiente a la ionización de agua a 25°C.

**15.59** La conductividad de una solución acuosa saturada de  $\text{CaSO}_4$  a 25°C es  $2.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . *a)* Con (15.90) determine la  $K_{ps}$  en la escala de concentraciones para  $\text{CaSO}_4$  en agua a 25°C. *b)* ¿La existencia de pares iónicos de  $\text{CaSO}_4$  en la solución provoca error en el resultado de *a)*?

**15.60** La conductividad de una solución acuosa de  $0.001028 \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a 25°C es  $4.95 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Con (15.90) encuentre  $K_c$  correspondiente a la ionización de ácido acético en agua a 25°C.

**15.61** La conductividad de una solución acuosa de  $2.500 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{MgSO}_4$  a 25°C es  $6.156 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Con (15.90) calcule  $K_c$  correspondiente a la reacción de formación de par iónico  $\text{Mg}^{2+}(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons \text{MgSO}_4(ac)$  a 25°C.

**15.62** Verifique que, si el término de corrección  $S(c_+/c^\circ)^{1/2}$  se omite de (15.90), el grado de disociación del ácido débil HX está dado por  $\alpha \approx \Lambda_m / (\lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty)$ , ecuación que se debe a Arrhenius.

**15.63** Encuentre  $\Lambda_m^\infty$  para  $\text{SrCl}_2$  en agua a 25°C a partir de los siguientes datos en soluciones acuosas de  $\text{SrCl}_2$  a 25°C.

$c/(\text{mmol/dm}^3)$	0.25	0.50	2.50
$\Lambda_m/(\Omega^{-1} \text{cm}^2/\text{mol})$	263.8	260.7	248.5

### General

**15.64** Para el ion  $\text{Mg}^{2+}(ac)$  a 25°C, estime la distancia rms recorrida en la dirección  $x$  en 1 s y en 10 s como resultado del movimiento térmico aleatorio.

**15.65** Indique si cada una de las siguientes propiedades aumenta o disminuye cuando crecen las atracciones intermoleculares: *a)* viscosidad de un líquido, *b)* tensión superficial de un líquido, *c)* punto de ebullición normal, *d)* calor molar de vaporización, *e)* temperatura crítica y *f)*  $a$  de Van der Waals.

**15.66** Como se señaló, las propiedades de transporte cumplen la ecuación  $(1/\mathcal{A})(dW/dt) = -L(dB/dt)$ . Para cada una de las cuatro propiedades de transporte estudiadas en este capítulo, indique los símbolos y las unidades del SI para  $W$ ,  $L$  y  $B$ .



# Cinética de reacciones

## 16.1 CINÉTICA DE REACCIONES

Se inició el estudio de procesos que no están en equilibrio en el capítulo 15, el cual trata sobre cinética física (tasas y mecanismos de procesos de transporte). Ahora se pasará a la cinética química.

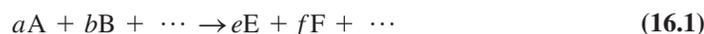
La **cinética química**, denominada también **cinética de reacciones**, es el estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. Un sistema reactivo no está en equilibrio, por lo que la cinética de la reacción no es parte de la termodinámica, sino una rama de la cinética (sección 15.1). Este capítulo tiene que ver sobre todo con aspectos experimentales de la cinética de reacciones.

Las aplicaciones de la cinética de reacciones abundan. En la síntesis industrial de compuestos, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. La constante de equilibrio termodinámico indica la máxima producción posible de  $\text{NH}_3$  con cualquier  $T$  y  $P$  dadas a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , pero si la velocidad de reacción entre  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  es demasiado baja, la reacción no se efectúa de manera económica. Con frecuencia, en reacciones de preparación orgánica, es posible que ocurran varias reacciones que compiten, y las velocidades relativas de estas reacciones suelen influir en la obtención de cada producto. Lo que ocurre con los contaminantes liberados a la atmósfera sólo se entiende mediante el análisis cinético de las reacciones atmosféricas. Un automóvil funciona porque la velocidad de oxidación de los hidrocarburos es insignificante a temperatura ambiente, pero rápida con la alta temperatura del motor. Muchos metales y plásticos de la tecnología moderna son inestables termodinámicamente respecto de la oxidación, pero la velocidad de esta última es lenta a temperatura ambiente. Las velocidades de reacción son fundamentales para el funcionamiento de organismos vivos. Los catalizadores biológicos (enzimas) controlan el funcionamiento de un organismo al acelerar de manera selectiva reacciones específicas. En resumen, para entender y predecir el comportamiento de un sistema químico, debe considerarse tanto la termodinámica como la cinética.

Se empieza con algunas definiciones. Una **reacción homogénea** ocurre por completo en una fase. Una **reacción heterogénea** implica especies presentes en dos o más fases. Las secciones 16.1 a 16.17 tratan sobre reacciones homogéneas. La sección 16.19 aborda reacciones heterogéneas. Las reacciones homogéneas se dividen en reacciones de fase gaseosa y reacciones en soluciones líquidas. Las secciones 16.1 a 16.14 se aplican tanto a la fase gaseosa como a la cinética de solución. La sección 16.15 trata aspectos de cinética únicos para reacciones en solución.

### Velocidad de reacción

Considere la reacción homogénea



donde  $a, b, \dots, e, f, \dots$  son los coeficientes estequiométricos en la ecuación química balanceada y  $A, B, \dots, E, F, \dots$  son las especies químicas. En este capítulo se supone que la reacción ocurre en un sistema cerrado. La velocidad a la cual se consume cualquier reactivo es proporcional a su coeficiente estequiométrico en la reacción. Por tanto,

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad \text{y} \quad \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

## SUMARIO

- 16.1 Cinética de reacciones
- 16.2 Medición de las velocidades de reacción
- 16.3 Integración de leyes de velocidad
- 16.4 Determinación de la ley de velocidad
- 16.5 Leyes de velocidad y constantes de equilibrio para reacciones elementales
- 16.6 Mecanismos de reacción
- 16.7 Integración por computadora de ecuaciones de velocidad
- 16.8 Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad
- 16.9 Relación entre constantes de velocidad y constantes de equilibrio para reacciones complejas
- 16.10 La ley de velocidad en sistemas no ideales
- 16.11 Reacciones unimoleculares
- 16.12 Reacciones trimoleculares
- 16.13 Reacciones en cadena y polimerizaciones de radicales libres
- 16.14 Reacciones rápidas
- 16.15 Reacciones en soluciones líquidas
- 16.16 Catálisis
- 16.17 Catálisis enzimática
- 16.18 Adsorción de gases en sólidos
- 16.19 Catálisis heterogénea
- 16.20 Resumen

donde  $t$  es el tiempo y  $n_A$  es el número de moles de A presentes en el tiempo  $t$ . La **velocidad de conversión**  $J$  para la reacción homogénea (16.1) se define como

$$J \equiv -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots \quad (16.2)$$

Como A está transformándose,  $dn_A/dt$  es negativa y  $J$  es positiva. En equilibrio,  $J = 0$ .

En realidad, la relación  $-a^{-1} dn_A/dt = e^{-1} dn_E/dt$  no necesita cumplirse si la reacción tiene más de una etapa. En reacciones multietapa, el reactivo A puede convertirse primero en alguna reacción intermedia más que directamente en un producto. Así, la relación instantánea entre  $dn_A/dt$  y  $dn_E/dt$  quizá sea complicada. Si, como es cierto por lo común, las concentraciones de toda reacción intermedia son muy pequeñas a lo largo de la reacción, su efecto en la estequiometría puede ignorarse.

La velocidad de conversión  $J$  es una cantidad extensiva y depende del tamaño del sistema. La velocidad de conversión por volumen unitario,  $J/V$ , se denomina la **velocidad de reacción**  $r$ :

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left( -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (16.3)$$

$r$  es una cantidad intensiva y depende de  $T$ ,  $P$  y las concentraciones en el sistema homogéneo. En la mayoría de los sistemas estudiados (pero no en todos) el volumen es constante o cambia en una cantidad insignificante. Cuando  $V$  es en esencia constante, se tiene  $(1/V)(dn_A/dt) = d(n_A/V)/dt = dc_A/dt = d[A]/dt$ , donde  $c_A \equiv [A]$  es la **concentración molar** [ecuación (9.1)] de A. Así, para la reacción (16.1)

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots \quad \text{const. } V \quad (16.4)^*$$

Se supondrá un volumen constante en este capítulo. Las unidades comunes para  $r$  son  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$  (donde  $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$ ) y  $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . (Por lo común, se prefiere el símbolo  $v$  en vez de  $r$ .)

### EJEMPLO 16.1 Expresiones de velocidad

Para las reacciones homogéneas a)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  b)  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \text{A}_i$  [ecuación (4.94)], exprese  $r$  en términos de tasas de cambio de concentraciones. ¿En qué condiciones se aplican sus respuestas?

a) De (16.4),  $r = -d[\text{N}_2]/dt = -\frac{1}{3} d[\text{H}_2]/dt = \frac{1}{2} d[\text{NH}_3]/dt$ .

b) Las cantidades  $-a, -b, \dots, e, f, \dots$  en (16.4) son los coeficientes estequiométricos (sección 4.8) para la reacción (16.1). Por tanto, (16.4) da  $r = (1/\nu_i) d[\text{A}_i]/dt$  como la velocidad de la reacción general  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \text{A}_i$ .

Para que estas expresiones sean válidas,  $V$  debe ser constante y toda reacción intermedia debe tener concentraciones insignificantes.

### Leyes de velocidad

Para muchas reacciones (pero no todas), se encuentra experimentalmente que la velocidad  $r$  con respecto al tiempo  $t$  se relaciona con las concentraciones de las especies presentes en ese tiempo  $t$  mediante una expresión de la forma

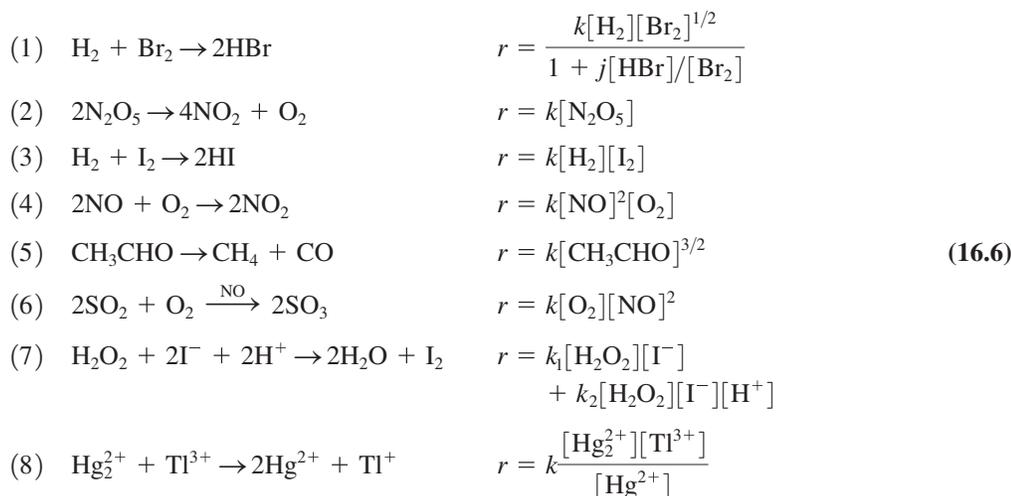
$$r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda \quad (16.5)^*$$

donde los exponentes  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  suelen ser enteros o medios ( $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ). La constante de proporcionalidad  $k$ , denominada **constante de velocidad** o **coeficiente de velocidad**, es una función de la temperatura y presión. La dependencia de la presión de  $k$  es pequeña y suele ignorarse. Se dice que la reacción tiene **orden**  $\alpha$  respecto de A, orden  $\beta$  respecto de B, etc. Los exponentes  $\alpha, \beta, \dots$  también se llaman **órdenes parciales**. La suma  $\alpha + \beta + \dots + \lambda \equiv n$  es el **orden global** (o tan sólo el **orden**) de la reacción. Como  $r$  tiene unidades de concentración

sobre tiempo,  $k$  en (16.5) tiene unidades de concentración<sup>1-n</sup> tiempo<sup>-1</sup>. Lo más común es que  $k$  se dé en  $(\text{dm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$ . Una constante de velocidad de primer orden ( $n = 1$ ) tiene unidades  $\text{s}^{-1}$  y es independiente de las unidades para la concentración.

En la cinética en fase gaseosa, las velocidades de reacción y las constantes de velocidad algunas veces se definen en términos de concentraciones moleculares en vez de concentraciones molares; véase el problema 16.7.

La expresión para  $r$  como función de las concentraciones en una temperatura fija se denomina **ley de velocidad**. Una ley de velocidad tiene la forma  $r = f([A],[B],\dots)$  con  $T$  fija, donde  $f$  es una función de las concentraciones. Algunas leyes de velocidad observadas en reacciones homogéneas son



donde los valores de  $k$  dependen en gran medida de la temperatura y difieren de una reacción a otra. En la reacción (1),  $j$  es una constante. Las reacciones (1) a (6) son en fase gaseosa; las reacciones (7) y (8) son en solución acuosa. En la reacción (1) no se aplica el concepto de orden. Cada uno de los dos términos en la ley de velocidad de la reacción (7) tiene un orden, pero la velocidad de reacción en sí no tiene un orden. La reacción (5) tiene orden  $\frac{3}{2}$ . En la reacción (6), la especie NO acelera la reacción pero no aparece en la ecuación química total y es por ende un **catalizador**. En la reacción (8), el orden respecto de  $\text{Hg}^{2+}$  es  $-1$ . Advierta de las reacciones (1), (2), (5), (6), (7) y (8) que los exponentes en la ley de velocidad difieren de los coeficientes estequiométricos en la ecuación química balanceada. *Las leyes de velocidad deben determinarse a partir de mediciones de velocidades de reacción y no pueden deducirse de la estequiometría de la reacción.*

En realidad, el uso de las concentraciones en la ley de velocidad es estrictamente correcto sólo en sistemas ideales. Para sistemas no ideales, véase la sección 16.10.

Suponga que todas las concentraciones en (16.5) tienen el orden de magnitud  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Con la aproximación del orden de magnitud  $d[E]/dt \approx \Delta[E]/\Delta t$ , las ecuaciones (16.4) y (16.5) dan para concentraciones de  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ :  $\Delta[E]/\Delta t \approx k(1 \text{ mol}/\text{dm}^3)^n$ , donde  $n$  es el orden de reacción y  $e$  se omitió porque no afecta el orden de magnitud de las cosas. Para una cantidad sustancial de reacción,  $\Delta[E]$  tendrá el mismo orden de magnitud que  $[A]$ , a saber,  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Por tanto,  $1/k$  [multiplicado por  $(\text{dm}^3/\text{mol})^{n-1}$  para hacer las cosas dimensionalmente correctas] da el orden de magnitud del tiempo necesario para que ocurra una cantidad sustancial de reacción cuando las concentraciones tienen el orden de magnitud  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Por ejemplo, la reacción (3) en (16.6) tiene  $k = 0.0025 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $356^\circ\text{C}$ ; se requiere del orden de  $400 \text{ s}$  para que ocurra una cantidad sustancial de esta reacción cuando las concentraciones son  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , lo que corresponde a presiones parciales de  $50 \text{ atm}$ .

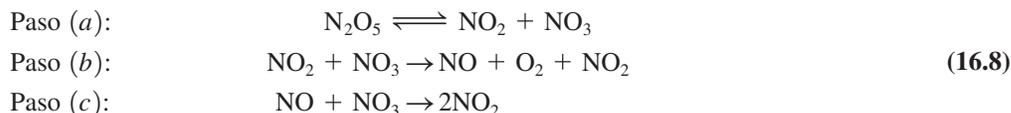
### Mecanismos de reacción

La ecuación (16.1) da la estequiometría total de la reacción, pero no indica el proceso, o **mecanismo**, mediante el cual en realidad ocurre la reacción. Por ejemplo, se postula que la reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  catalizada con  $\text{NO}$  en fase gaseosa [reacción (6) en (16.6)] ocurre mediante el siguiente proceso de dos etapas:



Como se producen dos moléculas de  $\text{NO}_2$  en la primera etapa, la segunda etapa debe ocurrir dos veces cada vez que la primera etapa ocurre una vez. Al sumar dos veces la segunda etapa a la primera se obtiene la estequiometría total como  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ . La reacción total no contiene la especie intermediaria  $\text{NO}_2$  o el catalizador  $\text{NO}$  (el cual se consume en la primera etapa y se regenera en la segunda). Una especie como  $\text{NO}_2$  en (16.7) que se forma en una etapa de un mecanismo y se consume en una etapa subsecuente de modo que no aparece en la reacción completa es un **intermediario de reacción**.

Hay buena evidencia de que la descomposición en fase gaseosa de  $\text{N}_2\text{O}_5$  con reacción global  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  ocurre mediante el siguiente mecanismo multietapa:



Aquí hay dos intermediarios de reacción,  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}$ . Cualquier mecanismo que se proponga debe conllevar a la estequiometría de la reacción global observada. La etapa (c) consume la molécula  $\text{NO}$  producida en la etapa (b), por lo que la etapa (c) debe ocurrir una vez por cada ocurrencia de (b). Los pasos (b) y (c) juntos consumen dos  $\text{NO}_3$ . Como cada etapa (a) produce sólo un  $\text{NO}_3$ , la reacción directa de la etapa (a) debe ocurrir dos veces por cada ocurrencia de las etapas (b) y (c). Al tomar dos veces la etapa (a) más una vez la etapa (b) más 1 vez la etapa (c), se obtiene  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , como debe ser.

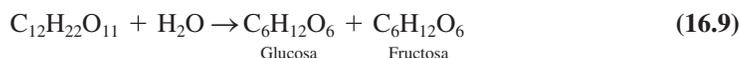
El número de veces que ocurre una etapa específica en el mecanismo, para cada ocurrencia de la reacción completa como está escrita, es el **coeficiente estequiométrico**  $s$  de la etapa. Para la reacción total  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , los números estequiométricos de las etapas (a), (b) y (c) en el mecanismo (16.8) son 2, 1 y 1, respectivamente. No debe confundirse el número estequiométrico  $s$  de la etapa con el coeficiente estequiométrico  $\nu$  de la especie química.

Cada etapa en el mecanismo de una reacción se denomina **reacción elemental**. Una **reacción simple** consta de una etapa elemental individual. Una **reacción compleja** (o **compuesta**) consta de dos o más etapas elementales. La reacción de descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5$  es compleja. Se cree que la adición de Diels-Alder de etileno a butadieno para dar ciclohexano es simple, descrita por la etapa individual  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}$ . *La mayoría de las reacciones químicas son complejas.*

La forma de la ley de velocidad es una consecuencia del mecanismo de la reacción; véase la sección 16.6. En algunas reacciones, la forma de la ley de velocidad cambia con la temperatura (T), lo que indica un cambio en el mecanismo. En ocasiones se encuentra que los datos para una reacción homogénea dada se ajustan por medio de una expresión como  $r = k[\text{A}]^{1.38}$ . Esto indica que la reacción sucede probablemente mediante dos mecanismos simultáneos que producen órdenes diferentes. Así, es probable obtener un ajuste adecuado o mejor con una expresión como  $r = k'[\text{A}] + k''[\text{A}]^2$ .

## Pseudo orden

En la hidrólisis de sacarosa,



se encuentra que la velocidad está dada por  $r = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ . Sin embargo, como el solvente  $\text{H}_2\text{O}$  participa en la reacción, se esperaría que la ley de velocidad tuviera la forma  $r = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]^m[\text{H}_2\text{O}]^n$ . Como el  $\text{H}_2\text{O}$  siempre está presente en gran exceso, pero su concentración permanece casi constante durante un experimento dado y de un experimento a otro. Por tanto,  $[\text{H}_2\text{O}]^n$  es en esencia constante, y la ley de velocidad es en apariencia  $r = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ , donde  $k = k'[\text{H}_2\text{O}]^n$ . Se dice que esta reacción es de *pseudo* primer orden. Resulta difícil determinar  $\nu$ , pero los datos cinéticos indican  $\nu \approx 6$ . (Esto se explica mediante un mecanismo de reacción que implique un hexahidrato de sacarosa.)

El pseudo orden está implicado en reacciones catalizadas. Un catalizador afecta la velocidad sin que éste consuma durante la reacción. La hidrólisis de sacarosa se cataliza con ácido. Durante un experimento dado, la concentración del ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  permanece constante. Sin embargo, cuando se varía  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  de un experimento a otro, se encuentra que la velocidad de la hidrólisis es de hecho de primer orden respecto de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Así, la ley de velocidad correcta para la hidrólisis de sacarosa es  $r = k''[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]^6[\text{H}_3\text{O}^+]$ , y la reacción tiene orden 8. Durante un experimento dado, sin embargo, su orden aparente (o pseudo orden) es 1.

## 16.2 MEDICIÓN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Para medir la velocidad de reacción  $r$  [ecuación 16.4)], debe seguirse la concentración de un reactivo o producto como función del tiempo. En el *método químico* se ponen varios recipientes de reacción con composición inicial idéntica en un baño a temperatura constante. Por intervalos, se extraen muestras del baño, retardando o interrumpiendo la reacción, y se analiza con rapidez la mezcla químicamente. Algunos métodos para retardar la reacción son enfriar la muestra, retirar el catalizador o, diluir en gran medida la mezcla de la reacción y agregar una especie que se combine con rapidez con uno de los reactivos. Las muestras de gas se analizan con frecuencia con un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases.

Los *métodos físicos* suelen ser más exactos y menos tediosos que los químicos. Aquí se mide una propiedad física del sistema reactivo como función del tiempo. Esto permite seguir la reacción de manera continua conforme ésta ocurre.

En una reacción en fase gaseosa con un cambio en el número total de moles, puede seguirse la presión del gas  $P$ . La inexactitud con este procedimiento es que, si ocurren reacciones secundarias, la presión total no indica de modo correcto el avance de la reacción en estudio. En una reacción en fase líquida que ocurre con un cambio de volumen medible,  $V$  se sigue al efectuar la reacción con un dilatómetro: que es un recipiente con tapa y un tubo capilar graduado. Las reacciones de polimerización por adición en fase líquida muestran disminuciones sustanciales de volumen, y la dilatometría es la forma más común de medir velocidades de polimerización. Otra forma aplicable es cuando una de las especies tiene una banda de absorción espectroscópica característica, esto es, al seguir la intensidad de dicha banda. Si al menos una especie es ópticamente activa [como la hidrólisis de sacarosa (16.9)], puede seguirse la rotación óptica. El índice de refracción de una solución líquida puede medirse como función del tiempo.

También es posible seguir las reacciones en solución al medir la conductividad eléctrica. El *método estático*, que es el más común, es mezclar los reactivos y mantenerlos en un recipiente cerrado. En el *método de flujo*, los reactivos fluyen de manera continua hacia el recipiente de reacción (el cual se mantiene a temperatura constante), y los productos fluyen de forma continua hacia afuera. Después de que la reacción se ha realizado por un tiempo, se alcanza un estado estable (sección 1.2) en el recipiente de reacción, y las concentraciones a la salida permanecen constantes con el tiempo. La ley de velocidad y la constante de velocidad se determinan al medir las concentraciones de salida en varias concentraciones de entrada y velocidades de flujo. Los sistemas de flujo comúnmente usados en la producción química industrial.

Los ya mencionados métodos “clásicos” de la cinética se limitan a reacciones con vida media de al menos unos cuantos segundos. (La vida media es el tiempo que tarda la concentración inicial del reactivo en reducirse a la mitad.) Muchas reacciones químicas importantes tienen vida media (en concentraciones de reactivos características) en el intervalo de  $10^0$  a  $10^{-11}$  s, y se denominan *reacciones rápidas*. Algunos ejemplos son reacciones en fase gaseosa donde un reactivo es un radical libre, así como muchas reacciones en solución acuosa que impliquen iones. (Un **radical libre** es una especie con uno o más electrones no apareados, como  $\text{CH}_3$  y  $\text{Br}$ .) Muchas reacciones en sistemas biológicos son rápidas. Por ejemplo, las constantes de velocidad para la formación de complejos entre una enzima y una molécula pequeña (*sustrato*) son por lo común de  $10^6$  a  $10^9$   $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ . En la sección 16.14 se presentan métodos para estudiar las velocidades de reacciones rápidas.

Hay muchas dificultades en el trabajo de cinética. Una revisión de la cinética de soluciones señala: “Es triste que la bibliografía cuente con muchos datos de cinética sin valor y muchos más erróneos en algún aspecto importante. Estos datos incorrectos se encuentran en

artículos viejos y nuevos, firmados por químicos de reputación media y por algunos de los cinéticos más conocidos...” (J. F. Bunnett en *Bernasconi*, pt. I, p. 230).

Es necesario asegurarse de conocer los reactivos y productos. Deben verificarse las reacciones secundarias. Los reactivos y el solvente deben purificarse con cuidado. Ciertas reacciones son sensibles a impurezas a nivel de trazas. Por ejemplo, el O<sub>2</sub> disuelto del aire puede afectar de manera considerable la velocidad y productos de una reacción de radicales libres. Las trazas de iones metálicos catalizan ciertas reacciones. Las trazas de agua afectan en gran medida ciertas reacciones en solventes no acuosos. Para verificar que la ley de velocidad se determina de manera correcta, lo mejor es variar una serie de mediciones en todas las concentraciones y seguir la reacción casi hasta su terminación en la medida de lo posible. Tal vez los datos que parezcan seguir una línea recta en el primer 50% de conversión de una reacción y se desvíen del comportamiento lineal de modo considerable cuando la reacción alcance 70 u 80 por ciento.

Debido a las abundantes fuentes posibles de error, las constantes de velocidad reportadas suelen ser imprecisas.

Benson elaboró métodos para estimar el orden de magnitud de las constantes de velocidad en fase gaseosa. Véanse S. W. Benson y D. M. Golden en *Eyring, Henderson y Jost*, vol. VII, pp. 57-124; S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2a. ed., Wiley Interscience, 1976.

### 16.3 INTEGRACIÓN DE LEYES DE VELOCIDAD

Los experimentos de cinética (sección 16.2) producen las concentraciones [A], [B],... de especies que reaccionan como funciones del tiempo a una temperatura dada. La ley de velocidad (sección 16.1) que gobierna una reacción es una ecuación diferencial que da las velocidades de cambio  $d[A]/dt$ , etc., de las concentraciones de las especies que reaccionan. En la siguiente sección se analizan métodos para deducir la ley de velocidad a partir de datos cinéticos. Muchos de estos métodos comparan concentraciones de especies que reaccionan, predichas por las posibles leyes de velocidad, con los datos experimentales. Para obtener las concentraciones en función del tiempo predicho por la ley de velocidad, ésta debe integrarse a la ley de velocidad. Por tanto, en esta sección se revisan las leyes de velocidad que ocurren de manera común. En esta sección se empieza con una ley de velocidad supuesta  $r \equiv -(1/a) d[A]/dt = f([A], [B], \dots)$ , donde  $f$  es una función conocida, y se obtiene la integral para determinar [A] como función del tiempo:  $[A] = g(t)$ , donde  $g$  es alguna función específica.

En el siguiente análisis se supone, a menos que se indique otra cosa, que: *a*) La reacción se realiza a temperatura constante. Con  $T$  constante, la constante de velocidad  $k$  es constante también. *b*) El volumen es constante. Con  $V$  constante, la velocidad de reacción  $r$  está dada por (16.4). *c*) Y la reacción es “irreversible”, lo que significa que no ocurre una cantidad significativa de reacción inversa. Esto será cierto si la constante de equilibrio es muy grande o si se estudia sólo la velocidad inicial.

#### Reacciones de primer orden

Suponga que la reacción  $aA \rightarrow$  productos es de primer orden con  $r = k[A]$ . De (16.4) y (16.5), la ley de velocidad es

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (16.10)$$

Al definir  $k_A$  como  $k_A \equiv ak$ , se tiene

$$d[A]/dt = -k_A[A] \quad \text{donde } k_A \equiv ak \quad (16.11)$$

El subíndice en  $k_A$  recuerda que esta constante de velocidad se refiere a la velocidad de cambio en la concentración de A. Los químicos son inconsistentes en sus definiciones de constantes de velocidad, por lo que al usar valores de  $k$  medidos es necesario estar seguro de la definición.

Las variables en (16.11) son [A] y  $t$ . Para resolver esta ecuación diferencial, se reacomoda para separar [A] y  $t$  en lados opuestos. Se tiene  $[A]^{-1} d[A] = -k_A dt$ . La integración produce  $\int_1^2 [A]^{-1} d[A] = -\int_1^2 k_A dt$ , y

$$\ln ([A]_2/[A]_1) = -k_A(t_2 - t_1) \quad (16.12)$$

La ecuación (16.12) se cumple para cualesquiera dos tiempos durante la reacción. Si el estado 1 es el estado al inicio de la reacción cuando  $[A] = [A]_0$  y  $t = 0$ , entonces (16.12) se convierte en

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad (16.13)$$

donde  $[A]$  es la concentración en el tiempo  $t$ . El uso de (16.13) resulta en  $[A]/[A]_0 = e^{-k_A t}$ , y

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (16.14)^*$$

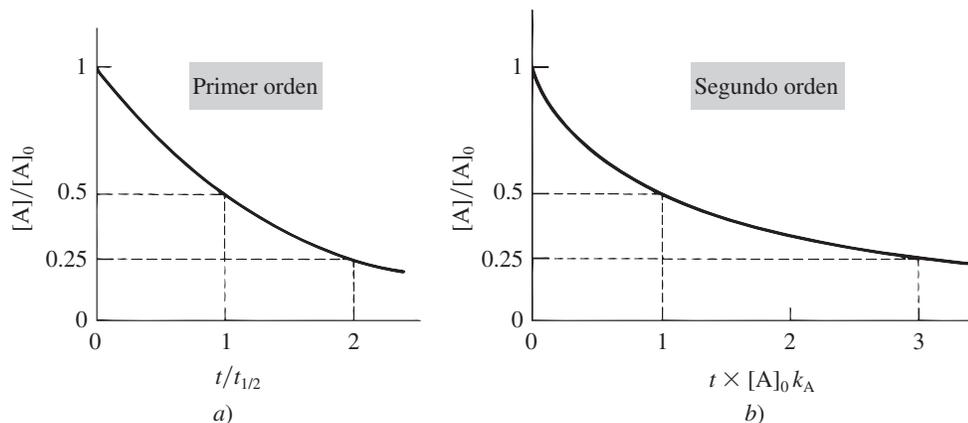
En una reacción de primer orden,  $[A]$  disminuye exponencialmente con el tiempo (figura 16.1a). Las ecuaciones (16.10) y (16.14) dan  $r = k[A] = k[A]_0 e^{-k_A t}$ , de modo que la velocidad  $r$  disminuye de manera exponencial con el tiempo en una reacción de primer orden.

Si la reacción es de primer orden, la ecuación (16.13) (multiplicada por el recíproco  $-1$ ) muestra que una gráfica de  $\ln([A]_0/[A])$  contra  $t$  produce una línea recta de pendiente  $k_A$ .

El tiempo necesario para que  $[A]$  se reduzca a la mitad de su valor se denomina **vida media** de la reacción  $t_{1/2}$ . Al establecer que  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  y  $t = t_{1/2}$  en (16.13) o  $[A]_2/[A]_1 = \frac{1}{2}$  y  $t_2 - t_1 = t_{1/2}$  en (16.12), se obtiene  $-k_A t_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -0.693$ . En una reacción de primer orden,

$$k_A t_{1/2} = 0.693 \quad \text{reacción de primer orden} \quad (16.15)^*$$

El decaimiento de un isótopo radiactivo sigue la cinética de primer orden (problema 16.19).



**Figura 16.1**

Concentración de reactivo contra tiempo en a) una reacción de primer orden y b) una reacción de segundo orden. La vida media es independiente de la concentración inicial en una reacción de primer orden.

## Reacciones de segundo orden

Las formas más comunes de leyes de velocidad de segundo orden son  $r = k[A]^2$  y  $r = k[A][B]$ , donde A y B son dos reactivos.

Suponga que la reacción  $aA \rightarrow$  productos es de segundo orden con  $r = k[A]^2$ . Entonces  $r = -a^{-1} d[A]/dt = k[A]^2$ . Al definir  $k_A \equiv ak$  como en (16.11) y separar variables, se tiene

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^2 \quad \text{y} \quad \int_1^2 \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k_A \int_1^2 dt$$

$$\frac{1}{[A]_1} - \frac{1}{[A]_2} = -k_A(t_2 - t_1) \quad \text{o} \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad (16.16)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}, \quad k_A \equiv ak \quad (16.17)$$

De (16.16), una gráfica de  $1/[A]$  contra  $t$  se obtiene una línea recta de pendiente  $k_A$  si  $r = k[A]^2$ .

La vida media se encuentra al establecer  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  y  $t = t_{1/2}$  en (16.16), para dar

$$t_{1/2} = 1/[A]_0 k_A \quad \text{reacción de segundo orden con } r = k[A]^2$$

En una reacción de segundo orden,  $t_{1/2}$  depende de la concentración inicial A, lo cual contrasta con la reacción de primer orden;  $t_{1/2}$  se duplica cuando la concentración A se reduce a la mitad. Así, se requiere el doble de tiempo para que la reacción vaya de 50 a 75% de terminación que de 0 a 50% de terminación (figura 16.1b).

Suponga ahora que la reacción es  $aA + bB \rightarrow$  productos con ley de velocidad  $r = k[A][B]$ . Entonces (16.4) produce

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (16.18)$$

La ecuación (16.18) tiene tres variables:  $[A]$ ,  $[B]$  y  $t$ . Para integrar (16.18), se debe eliminar  $[B]$  relacionándola con  $[A]$ . Las cantidades de B y A que reaccionan son proporcionales a sus coeficientes  $b$  y  $a$  en la reacción, por lo que  $\Delta n_B/\Delta n_A = b/a$ . La división entre los volúmenes da  $b/a = \Delta[B]/\Delta[A] = ([B] - [B]_0)/([A] - [A]_0)$ , donde  $[B]_0$  y  $[A]_0$  son las concentraciones iniciales de B y A. Se despeja  $[B]$  y se encuentra

$$[B] = [B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A] \quad (16.19)$$

Al sustituir (16.19) en (16.18), separar  $[A]$  y  $t$  e integrar, se obtiene

$$\frac{1}{a} \int_1^2 \frac{1}{[A]([B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A])} d[A] = - \int_1^2 k dt \quad (16.20)$$

Al tomar los valores de una tabla de integrales (o el sitio web [integrals.wolfram.com](http://integrals.wolfram.com)) se produce

$$\int \frac{1}{x(p + sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \frac{p + sx}{x} \quad \text{para } p \neq 0 \quad (16.21)$$

Para verificar esta relación, diferencie el lado derecho de (16.21). Mediante (16.21) con  $p = [B]_0 - ba^{-1}[A]_0$ ,  $s = ba^{-1}$ , y  $x = [A]$ , se obtiene para (16.20)

$$\frac{1}{a} \frac{1}{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0} \ln \left. \frac{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A]}{[A]} \right|_1^2 = k(t_2 - t_1)$$

El empleo de (16.19) da

$$\begin{aligned} \frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \left. \frac{[B]}{[A]} \right|_1^2 &= k(t_2 - t_1) \\ \frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} &= kt \end{aligned} \quad (16.22)$$

En la ecuación (16.22),  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones en el tiempo  $t$ , y  $[A]_0$  y  $[B]_0$  son las concentraciones en el tiempo 0. Una gráfica del lado izquierdo de (16.22) contra  $t$  da una línea recta de pendiente  $k$ . El concepto de vida media de reacción no se aplica a (16.22), pues cuando  $[B] = \frac{1}{2}[B]_0$ ,  $[A]$  no será igual a  $\frac{1}{2}[A]_0$ , a menos que los reactivos se mezclen en proporciones estequiométricas.

Un caso especial de (16.18) es donde A y B están presentes en un inicio en proporciones estequiométricas, de modo que  $[B]_0/[A]_0 = b/a$ . La ecuación (16.22) no se aplica aquí, pues  $a[B]_0 - b[A]_0$  en (16.22) se vuelve cero. Para tratar este caso, se reconoce que B y A permanecerán en proporciones estequiométricas durante la reacción:  $[B]/[A] = b/a$  en todo momento. Esto se sigue de relacionar (16.19) con  $[B]_0 = (b/a)[A]_0$ . La ecuación (16.18) se convierte en  $(1/b[A]^2) d[A] = -k dt$ . La integración produce [similar a (16.16)]

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = bkt \quad (16.23)$$

### Reacciones de tercer orden

Las leyes de velocidad de tercer orden más comunes son  $r = k[A]^3$ ,  $r = k[A]^2[B]$  y  $r = k[A][B][C]$ . Los detalles laboriosos de las integraciones se dejan como ejercicios para el lector (problemas 16.17 y 16.25).

La ley de velocidad  $d[A]/dt = -k_A[A]^3$  se integra en

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \quad \text{o} \quad [A] = \frac{[A]_0}{(1 + 2k_A t [A]_0^2)^{1/2}} \quad (16.24)$$

Las leyes de velocidad  $a^{-1} d[A]/dt = -k[A]^2[B]$  y  $a^{-1} d[A]/dt = -k[A][B][C]$  producen expresiones complicadas que se observan en el problema 16.25.

### Reacción de orden $n$

De las muchas leyes de velocidad de orden  $n$ , sólo se considera

$$d[A]/dt = -k_A[A]^n \quad (16.25)$$

El aislamiento de variables seguida por la integración produce

$$\int_1^2 [A]^{-n} d[A] = -k_A \int_1^2 dt \quad (16.26)$$

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k_A t \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.27)$$

La multiplicación de ambos lados por  $(1-n)[A]_0^{n-1}$  resulta en

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1}(n-1)k_A t \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.28)$$

Se establece  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  y  $t = t_{1/2}$  y se obtiene la vida media

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1}k_A} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.29)$$

Advierta que (16.28) y (16.29) se aplican a todos los valores de  $n$  excepto 1. En particular, estas ecuaciones se cumplen para  $n = 0$ ,  $n = \frac{1}{2}$ , y  $n = \frac{3}{2}$ . Para  $n = 1$ , la integración de (16.25) da un logaritmo. Las ecuaciones (16.14) y (16.15) resultan para este caso

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}, \quad t_{1/2} = 0.693/k_A \quad \text{para } n = 1 \quad (16.30)$$

### Reacciones de primer orden reversibles

Hasta ahora se ha ignorado la reacción **inversa** (o **hacia atrás**), suposición estrictamente válida sólo si la constante de equilibrio es infinito, pero que se cumple bien durante los primeros momentos de una reacción. Ahora se permitirá la reacción inversa.

Sea la reacción inversa



(con coeficientes estequiométricos de 1) de primer orden tanto en la dirección directa ( $d$ ) como en la inversa ( $i$ ), por lo que  $r_f = k_f[A]$  y  $r_b = k_b[C]$ . El número estequiométrico de  $A$  es  $-1$  para la reacción directa y 1 para la reacción inversa. Si  $(d[A]/dt)_d$  denota la velocidad de cambio de  $[A]$  debido a la reacción directa, entonces  $-(d[A]/dt)_f = r_f = k_f[A]$ . La velocidad de cambio de  $[A]$  debida a la reacción inversa es  $(d[A]/dt)_b = r_b = k_b[C]$  (suponiendo concentraciones insignificantes de cualquier intermediario). Entonces

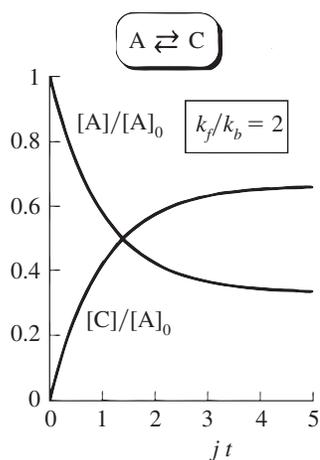
$$d[A]/dt = (d[A]/dt)_f + (d[A]/dt)_b = -k_f[A] + k_b[C] \quad (16.31)$$

Se tiene  $\Delta[C] = -\Delta[A]$ , por lo que  $[C] - [C]_0 = -([A] - [A]_0)$ . La sustitución de  $[C] = [C]_0 + [A]_0 - [A]$  en (16.31) produce

$$d[A]/dt = k_b[C]_0 + k_b[A]_0 - (k_f + k_b)[A] \quad (16.32)$$

Antes de integrar esta ecuación, se simplifica su apariencia. En el límite cuando  $t \rightarrow \infty$ , el sistema alcanza el equilibrio, con las velocidades de las reacciones directa e inversa ya iguales. En equilibrio, la concentración de cada especie es constante, y  $d[A]/dt$  es 0. Sea  $[A]_{\text{eq}}$  la concentración de equilibrio de  $A$ . Se establece  $d[A]/dt = 0$  y  $[A] = [A]_{\text{eq}}$  en (16.32), y se obtiene

$$k_b[C]_0 + k_b[A]_0 = (k_f + k_b)[A]_{\text{eq}} \quad (16.33)$$



**Figura 16.2**

Concentraciones contra tiempo para la reacción reversible de primer orden  $A \rightleftharpoons C$  con constantes de velocidad directa e inversa  $k_f$  y  $k_b$  graficadas para el caso  $k_f/k_b = 2$ . Cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $[C]/[A] \rightarrow 2$ , que es la constante de equilibrio de la reacción.

El uso de (16.33) en (16.32) da  $d[A]/dt = (k_f + k_b)([A]_{\text{eq}} - [A])$ . Con la identidad  $\int(x + s)^{-1} dx = \ln(x + s)$  al integrar esta ecuación, se obtiene

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} = -(k_f + k_b)t$$

$$[A] - [A]_{\text{eq}} = ([A]_0 - [A]_{\text{eq}})e^{-jt} \quad \text{donde } j \equiv k_f + k_b \quad (16.34)$$

donde  $[A]_{\text{eq}}$  se encuentra a partir de (16.33). Advierta la cercana semejanza con la ley de velocidad de primer orden (16.14). La ecuación (16.14) es un caso especial de (16.34) con  $[A]_{\text{eq}} = 0$  y  $k_b = 0$ . La gráfica de  $[A]$  contra  $t$  se asemeja a la figura 16.1a), salvo que  $[A]$  se aproxima a  $[A]_{\text{eq}}$  más que a 0 cuando  $t \rightarrow \infty$  (figura 16.2).

Se omite el análisis de reacciones opuestas con órdenes mayores que 1.

### Reacciones consecutivas de primer orden

Con frecuencia el producto de una reacción se vuelve un reactivo en una reacción subsecuente. Esto sucede en mecanismos de reacción multietapa. Sólo se considerará el caso simple de dos reacciones irreversibles consecutivas de primer orden:  $A \rightarrow B$  con constante de velocidad  $k_1$ , y  $B \rightarrow C$  con constante de velocidad  $k_2$ :



donde por sencillez se supusieron coeficientes estequiométricos unitarios. Como se asumieron que las reacciones de primer orden, las velocidades de la primera y segunda reacción son  $r_1 = k_1[A]$  y  $r_2 = k_2[B]$ . Las velocidades de cambio de  $[B]$  debidas a la primera reacción y a la segunda reacción son  $(d[B]/dt)_1 = k_1[A]$  y  $(d[B]/dt)_2 = -k_2[B]$ , respectivamente. Así,

$$d[B]/dt = (d[B]/dt)_1 + (d[B]/dt)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

Se tiene

$$d[A]/dt = -k_1[A], \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B], \quad d[C]/dt = k_2[B] \quad (16.36)$$

Considere que sólo A está presente en el sistema en  $t = 0$ :

$$[A]_0 \neq 0, \quad [B]_0 = 0, \quad [C]_0 = 0 \quad (16.37)$$

Se tienen tres ecuaciones diferenciales acopladas. La primera ecuación en (16.36) es la misma que (16.11), y el uso de (16.14) resulta en

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (16.38)$$

La sustitución de (16.38) en la segunda ecuación de (16.36) produce

$$d[B]/dt = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (16.39)$$

La integración de (16.39) se describe en el problema 16.20. El resultado es

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (16.40)$$

Para determinar  $[C]$ , se usa la conservación de la materia.  $[C]$  representa la concentración de C y sus unidades son mol/litro. La aseveración de que el número de moles es constante con el tiempo, y por lo tanto la suma de las concentraciones se puede dar, sólo es válida si se considera que el volumen no se altera en ningún momento durante la reacción. El número total de moles presentes es constante en el tiempo, por lo que  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ . El uso de (16.38) y (16.40) da

$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (16.41)$$

En la figura 16.3 se grafican  $[A]$ ,  $[B]$  y  $[C]$  para dos valores de  $k_2/k_1$ . Observe el máximo en la especie intermediaria  $[B]$ .

## Reacciones competitivas de primer orden

Con frecuencia, una especie reacciona de diferentes maneras para dar una variedad de productos. Por ejemplo, el tolueno puede ser nitrado en las posiciones orto, meta o para. Se considerará el caso más simple, el de dos reacciones competitivas irreversibles de primer orden:



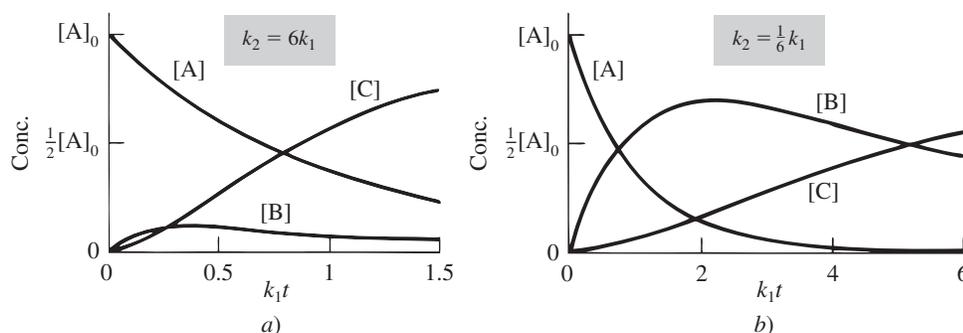
donde los coeficientes estequiométricos se toman como 1 por sencillez. La ecuación de velocidad es

$$d[A]/dt = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \quad (16.43)$$

Esta ecuación es la misma que (16.11) con  $k_A$  sustituida por  $k_1 + k_2$ . En consecuencia, (16.14) produce  $[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ .

Para C, se tiene  $d[C]/dt = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ . La multiplicación por  $dt$  y la integración desde el tiempo 0 (donde  $[C]_0 = 0$ ) hasta un tiempo dado arbitrario  $t$  resulta en

$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (16.44)$$



**Figura 16.3**

Concentraciones contra tiempo para las reacciones consecutivas de primer orden  $A \rightarrow B \rightarrow C$  con constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ . a)  $k_2 = 6k_1$ ; b)  $k_2 = \frac{1}{6}k_1$ .

De igual manera, la integración de  $d[D]/dt = k_2[A]$  resulta en

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (16.45)$$

La suma de las constantes de velocidad  $k_1 + k_2$  aparece en las exponenciales tanto de [C] como de [D]. En la figura 16.4 se grafica [A], [C] y [D] contra  $t$  para  $k_1 = 2k_2$ .

La división de (16.44) entre (16.45) da en cualquier momento durante la reacción

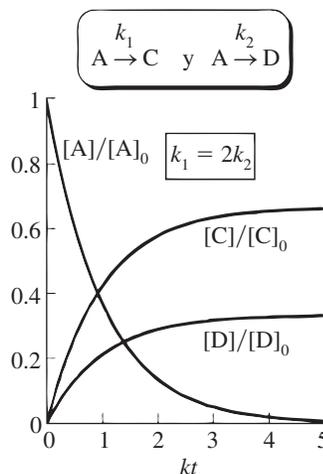
$$[C]/[D] = k_1/k_2 \quad (16.46)$$

Las cantidades de C y D obtenidas dependen de las velocidades relativas de las dos reacciones competitivas. La medición de  $[C]/[D]$  permite encontrar  $k_1/k_2$ .

En este ejemplo se supuso que las reacciones competitivas son irreversibles. En general, esto no será así, y también deben considerarse las reacciones inversas



Además, el producto C bien puede reaccionar para dar el producto D, y viceversa:  $C \rightleftharpoons D$ . Si se espera una cantidad infinita de tiempo, el sistema alcanzará el equilibrio y el cociente  $[C]/[D]$  se determinará por el cociente  $K_1/K_2$  de las constantes de equilibrio en la escala de concentración para las reacciones en (16.42):  $K_1/K_2 = ([C]/[A]) \div ([D]/[A]) = [C]/[D]$  en  $t = \infty$ , donde se supuso un sistema ideal. Esta situación se denomina **control termodinámico** de productos. Aquí se favorece el producto con la  $G^\circ$  más negativa. Por otro lado, durante los primeros momentos de la reacción cuando se ignora cualquier reacción inversa o interconversión de C y D, se aplica la ecuación (16.46) y se tiene el **control cinético** de los productos. Si las constantes de velocidad  $k_{-1}$  y  $k_{-2}$  para las reacciones inversas (16.47) y las constantes de velocidad para la interconversión de productos C y D son muchísimo menores que  $k_1$  y  $k_2$  para las reacciones directas (16.42), los productos serán cinéticamente controlados incluso cuando A casi se haya



**Figura 16.4**

Concentraciones contra tiempo para las reacciones de primer orden competitivas  $A \rightarrow C$  y  $A \rightarrow D$  con constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  graficadas para el caso  $k_1/k_2 = 2$ . Para todos los tiempos durante la reacción,  $[C]/[D] = k_1/k_2 = 2$ . La constante  $k$  es  $k \equiv k_1 + k_2$ .

consumido por completo. A menudo sucede que  $k_1/k_2 \gg 1$  y  $K_1/K_2 \ll 1$ , de modo que C se favorece cinéticamente y D se favorece termodinámicamente. La producción relativa de productos depende entonces de que haya control cinético o termodinámico.

### Integración numérica de las ecuaciones de velocidad

La ley de velocidad da  $d[A]/dt$ , y cuando se integra permite determinar  $[A]$  en cualquier tiempo arbitrario  $t$  a partir de su valor conocido  $[A]_0$  en el tiempo cero. La integración puede ser numérica en vez de analítica. Véase la sección 16.7.

## 16.4 DETERMINACIÓN DE LA LEY DE VELOCIDAD

Los datos experimentales proporcionan concentraciones de especies en diversos tiempos durante la reacción. Esta sección analiza cómo encontrar la ley de velocidad  $r = f([A], [B], \dots)$  (donde  $f$  es alguna función) a partir de datos experimentales de concentración contra tiempo. Este estudio se restringe a casos donde la ley de velocidad tiene la forma

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda \quad (16.48)$$

como en la ecuación (16.5). Suele ser mejor encontrar primero los órdenes  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  y después determinar la constante de velocidad  $k$ . A continuación se presentan cuatro métodos para determinar los órdenes.

- Método de la vida media.** Este método se aplica cuando la ley de velocidad tiene la forma  $r = k[A]^n$ . Entonces se aplican las ecuaciones (16.29) y (16.30). Si  $n = 1$ , entonces  $t_{1/2}$  es independiente de  $[A]_0$ . Si  $n \neq 1$ , entonces (16.29) produce

$$\log_{10} t_{1/2} = \log_{10} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0 \quad (16.49)$$

La gráfica de  $\log_{10} t_{1/2}$  contra  $\log_{10} [A]_0$  produce una línea recta de pendiente  $1 - n$ . Esta afirmación es válida también con  $n = 1$ . Para usar el método, se grafica  $[A]$  contra  $t$  para un experimento. Se elige cualquier valor de  $[A]$ , por ejemplo  $[A]'$ , y se determina el punto donde  $[A]$  disminuye a  $\frac{1}{2}[A]'$ . El intervalo entre estos dos puntos es  $t_{1/2}$  para la concentración inicial  $[A]'$ . Después se elige otro punto  $[A]''$  y se determina  $t_{1/2}$  para esta concentración de A. Después de realizar este proceso varias veces, se grafica  $\log_{10} t_{1/2}$  contra el log de la concentración inicial correspondiente A y se determina la pendiente.

El método de la vida media tiene la desventaja de que, si se usan los datos a partir de un solo experimento, debe seguirse la reacción hasta un alto porcentaje de conversión. Una mejora es la **vida fraccionaria**  $t_\alpha$ , definida como el tiempo requerido para que  $[A]_0$  se reduzca a  $\alpha[A]_0$ . (Para la vida media,  $\alpha = \frac{1}{2}$ .) Si  $r = k[A]^n$ , el resultado del problema 16.27 muestra que una gráfica de  $\log_{10} t_\alpha$  contra  $\log_{10} [A]_0$  es una línea recta con pendiente  $1 - n$ . Un valor conveniente de  $\alpha$  es 0.75.

### EJEMPLO 16.2 Método de la vida media

Los siguientes son datos de la dimerización  $2A \rightarrow A_2$  de cierto óxido de nitrilo (compuesto A) en solución de etanol a 40°C:

$[A]/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	68.0	50.2	40.3	33.1	28.4	22.3	18.7	14.5
$t/\text{min}$	0	40	80	120	160	240	300	420

Encuentre el orden de reacción con el método de la vida media.

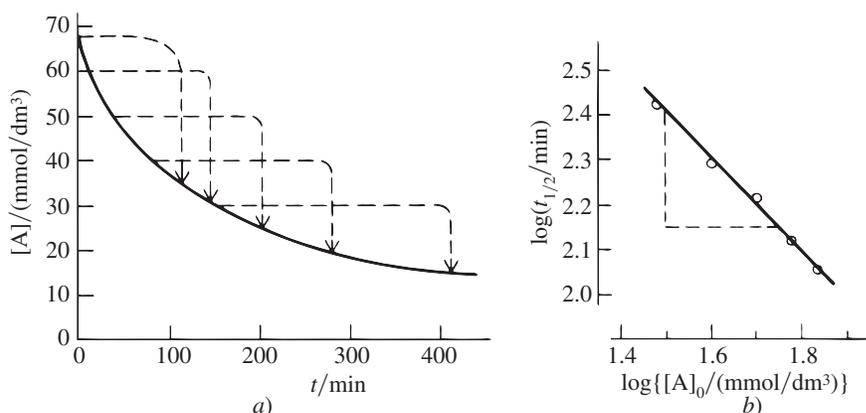
En la figura 16.5a) se grafica  $[A]$  contra  $t$ . Se eligen los valores iniciales de  $[A]$  68, 60, 50, 40 y 30  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ , se leen los tiempos correspondientes a estos puntos y los tiempos que corresponden a la mitad de cada uno de estos valores de  $[A]$ . Los resultados son

$[A]/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	68 → 34	60 → 30	50 → 25	40 → 20	30 → 15
$t/\text{min}$	0 → 114	14 → 146	42 → 205	82 → 280	146 → 412

(El hecho de que la vida media no es constante indica que la reacción no es de primer orden.) Los valores de  $[A]_0$  y los correspondientes  $t_{1/2}$  y sus logaritmos son:

$[A]_0/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	68	60	50	40	30
$t_{1/2}/\text{min}$	114	132	163	198	266
$\log_{10}(t_{1/2}/\text{min})$	2.057	2.121	2.212	2.297	2.425
$\log_{10}\{[A]_0/(\text{mmol}/\text{dm}^3)\}$	1.833	1.778	1.699	1.602	1.477

En la figura 16.5b) se grafica  $\log_{10} t_{1/2}$  contra  $\log_{10} [A]_0$ . La pendiente de esta gráfica es  $(2.415 - 2.150)/(1.500 - 1.750) = -1.06 = 1 - n$ , y  $n = 2.06$ . La reacción es de segundo orden.



**Figura 16.5**

Determinación del orden de la reacción mediante el método de la vida media.

## Ejercicio

Para la reacción  $3\text{ArSO}_2\text{H} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{SAr} + \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  en solución de ácido acético a  $70^\circ\text{C}$  (donde Ar representa al grupo *p*-tolilo) se obtuvieron los siguientes datos:

$[\text{ArSO}_2\text{H}]/(\text{mmol}/\text{L})$	100	84.3	72.2	64.0	56.8	38.7	29.7	19.6
$t/\text{min}$	0	15	30	45	60	120	180	300

Encuentre el orden de la reacción con el método de la vida media. (Respuesta:  $n = 2$ .)

2. **Método gráfico de Powell.** Este método (*Moore y Pearson*, pp. 20-21) se aplica cuando la ley de velocidad tiene la forma  $r = k[A]^n$ . Sean los parámetros adimensionales  $\alpha$  y  $\phi$  definidos como

$$\alpha \equiv [A]/[A]_0, \quad \phi \equiv k_A[A]_0^{n-1}t \quad (16.50)$$

$\alpha$  es la fracción de A sin reaccionar. Las ecuaciones (16.28) y (16.13) se convierten en

$$\begin{aligned} \alpha^{1-n} - 1 &= (n-1)\phi & \text{Para } n \neq 1 \\ \ln \alpha &= -\phi & \text{Para } n = 1 \end{aligned} \quad (16.51)$$

Para una  $n$  dada, hay una relación fija entre  $\alpha$  y  $\phi$  en toda reacción de orden  $n$ . Con estas ecuaciones se grafica  $\alpha$  contra  $\log_{10} \phi$  respecto de valores de  $n$  que ocurren de manera común para dar una serie de curvas maestras (figura 16.6). A partir de los datos de un experimento cinético, se grafica  $\alpha$  contra  $\log_{10} t$  sobre papel gráfico translúcido con las mismas escalas que en las gráficas maestras. (El papel gráfico común se hace translúcido al aplicarle un poquito de aceite. Otra manera es elaborar una transparencia de las curvas

maestras con una máquina copidora que proporcione copias con el mismo tamaño exacto que el original.) Como  $\log_{10} \phi$  difiere de  $\log_{10} t$  por  $\log_{10} (k_A [A]_0^{n-1})$ , que es una constante para un experimento dado, la curva experimental se desplazará a lo largo del eje horizontal por una constante a partir de la curva maestra aplicable. Se desliza la curva experimental hacia adelante y hacia atrás mientras se mantienen superpuestos los ejes horizontales  $\log_{10} \phi$  y  $\log_{10} t$  de las gráficas maestra y experimental) hasta que coincida con una de las curvas maestras. Esto proporciona  $n$ . Las curvas maestras se elaboran con facilidad mediante un programa de hoja de cálculo, y una vez listas, el método es rápido, fácil y divertido.

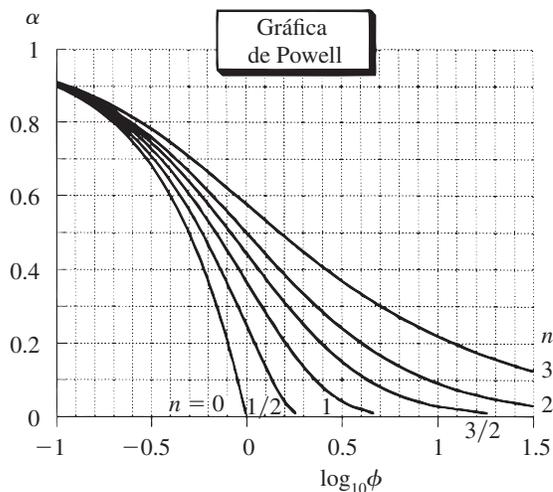


Figura 16.6

Curvas maestras de la gráfica de Powell.

Quizá parezca que los métodos 1 y 2 son de poco valor, pues se aplican sólo cuando  $r = k[A]^n$ . Sin embargo, al combinar el método 1 o 2 con el 4 (como se ve más adelante), es posible utilizar los métodos 1 y 2 para encontrar los órdenes en la ley de velocidad (16.48).

3. **Método de la velocidad inicial.** Aquí se mide la velocidad inicial  $r_0$  de varios experimentos al variar la concentración inicial de un reactivo cada vez. Suponga que se mide  $r_0$  en las dos concentraciones iniciales A diferentes  $[A]_{0,1}$  y  $[A]_{0,2}$  mientras se mantienen fijas  $[B]_0$ ,  $[C]_0$ , ... Con sólo  $[A]_0$  cambiada y la suposición de que la ley de velocidad tiene la forma  $r = k[A]^\alpha[B]^\beta \cdots [L]^\lambda$ , el cociente de velocidades iniciales para los experimentos 1 y 2 es  $r_{0,2}/r_{0,1} = ([A]_{0,2}/[A]_{0,1})^\alpha$ , a partir de lo cual es fácil encontrar  $\alpha$ . Por ejemplo, si al triplicar  $[A]_0$  se encuentra que se multiplica la velocidad inicial por 9, entonces  $9 = 3^\alpha$  y  $\alpha = 2$ . Se obtiene un resultado más confiable con varios experimentos en los cuales sólo se varíe  $[A]$  sobre un intervalo amplio. Como  $\log r_0 = \log k + \alpha \log [A]_0 + \beta \log [B]_0 + \cdots$ , una gráfica de  $\log r_0$  contra  $\log [A]_0$  con  $[B]_0, \dots$  constantes tiene pendiente  $\alpha$ . [Véase J. P. Birk, *J. Chem. Educ.*, **53**, 704 (1976) para un análisis más amplio.] Los órdenes  $\beta, \gamma, \dots$  se encuentran de la misma manera.

La velocidad inicial  $r_0 \equiv -a^{-1} d[A]/dt|_{t=0}$  [ecuación (16.4)] se encuentra al graficar  $[A]$  contra  $t$ , trazar la línea tangente en  $t = 0$  y determinar su pendiente, o mediante diferenciación numérica de  $[A]$  contra datos de  $t$  (Chapra y Canale, cap. 23). No es sencillo encontrar velocidades iniciales exactas.

Es posible que el método de la velocidad inicial produzca un resultado erróneo en algunos casos. Por ejemplo, la ley de velocidad de la reacción (1) en (16.6) tiene  $1 + j[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$  en el denominador. Al principio de la reacción, la concentración del producto HBr es cero y el método de la velocidad inicial daría la ley de velocidad equivocada. Si se recurre al método de la velocidad inicial, es esencial seguir la reacción hasta que ocurra una cantidad sustancial de la reacción para tener la seguridad de que las concentraciones observadas contra el tiempo cumplen las predicciones de la ley de velocidad integrada que se determinaron con el método de la velocidad inicial.

4. **Método de aislamiento.** En este caso se utiliza una concentración inicial mucho menor del reactivo A que las concentraciones de las otras especies:  $[B]_0 \gg [A]_0$ ,  $[C]_0 \gg [A]_0$ , etc. Así, es posible que  $[A]_0 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  y todas las demás concentraciones sean al

menos  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ . Entonces las concentraciones de todos los reactivos excepto A serán en esencia constantes con el tiempo. La ley de velocidad (16.48) se convierte en

$$r = k[A]^\alpha [B]_0^\beta \cdots [L]_0^\lambda = j[A]^\alpha \quad \text{donde } j \equiv k[B]_0^\beta \cdots [L]_0^\lambda \quad (16.52)$$

donde  $j$  es esencialmente constante. La reacción tiene un pseudo orden  $\alpha$  en estas condiciones. Después se analizan los datos del experimento con el método 1 o 2 para determinar  $\alpha$ . Para determinar  $\beta$ , se hace  $[B]_0 \ll [A]_0$ ,  $[B]_0 \ll [C]_0, \dots$  y se procede como se hizo para obtener  $\alpha$ . Otra forma es mantener  $[A]_0$  fijo en un valor mucho menor que todas las demás concentraciones, pero cambiar  $[B]_0$  a un nuevo valor  $[B]_0'$ . Con sólo  $[B]_0$  cambiada, se evalúa la constante de velocidad aparente  $j'$  que corresponde a  $[B]_0'$ ; la ecuación (16.52) produce  $j/j' = ([B]_0/[B]_0')^\beta$ , de modo que  $\beta$  puede determinarse a partir de  $j$  y  $j'$ .

Muchos libros sugieren obtener el orden global mediante prueba y error, del modo siguiente. Si la ley de velocidad es  $r = k[A]^n$ , se grafica  $\ln [A]$  contra  $t$ ,  $[A]^{-1}$  contra  $t$  y  $[A]^{-2}$  contra  $t$ , y se obtiene una línea recta para una de estas gráficas dependiendo si  $n = 1, 2$  o  $3$ , respectivamente [véanse las ecuaciones (16.13), (16.16) y (16.24)]. (Este método plantea riesgos, pues a menudo es difícil decidir cuál de estas gráficas es más cercana a una línea recta. (Véase el problema 16.30.) Así, es posible obtener el orden equivocado, en especial si no se siguió la reacción durante mucho tiempo; véase la figura 16.7. Además, si el orden es  $\frac{3}{2}$ , no es difícil concluir de manera errónea que  $n = 1$  o  $n = 2$ .

Una vez que se obtiene el orden respecto de cada especie con uno de los métodos anteriores, la constante de velocidad  $k$  se encuentra a partir de la pendiente de una gráfica apropiada. Por ejemplo si se determina que la ley de velocidad es  $r = k[A]$ , la ecuación (16.13) muestra que una gráfica de  $\ln [A]$  contra  $t$  produce una línea recta de pendiente  $-k_A$ . Si  $r = k[A][B]$ , la ecuación (16.22) muestra que una gráfica de  $\ln ([B]/[A])$  contra  $t$  produce una línea recta de pendiente  $k(a[B]_0 - b[A]_0)$ . El mejor ajuste de línea recta se encuentra por medio de un tratamiento de mínimos cuadrados (problema 6.60). Un tratamiento de mínimos cuadrados apropiado cuando se cambian las variables para producir una ecuación lineal se requiere ponderaciones estadísticas (lo que a menudo los químicos no hacen; véase la sección 3.6 de R. J. Cvetanovic *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83**, 50 (1979), la cual es una referencia excelente acerca del tratamiento de datos cinéticos.

En vez de usar la pendiente de una gráfica lineal no ponderada, se obtiene un valor más exacto de  $k$  con el Solver de la hoja de cálculo de Excel para variar  $k$  de modo que se reduzcan las desviaciones entre los valores calculados y los experimentales de  $[A]$ .

### EJEMPLO 16.3 Determinación de $k$

Determine la constante de velocidad para la reacción de dimerización  $2A \rightarrow A_2$  del ejemplo 16.2.

Se encontró que esta reacción es de segundo orden. De acuerdo con (16.16), una gráfica de  $1/[A]$  contra  $t$  será lineal con pendiente  $k_A$ , donde  $k_A \equiv ak = 2k$ . En la figura 16.8 se presenta la gráfica de  $1/[A]$  contra  $t$  (donde  $[A]$  se convirtió a mol/L). La pendiente del ajuste de mínimos cuadrados es  $0.129 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0.00215 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2k$  y  $k = 0.00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Para encontrar  $k$  de manera más precisa, se configura una hoja de cálculo con los valores experimentales  $[A]$  en la columna A y los valores de  $t$  en la columna B. Se designa una celda para  $k_A$  y se introduce una estimación inicial para ella. (Una buena estimación inicial sería el valor encontrado a partir de la pendiente de la gráfica de la línea recta, aunque la estimación inicial de 0 también funciona en este caso.) La fórmula  $[A]_0/(1 + k_A t[A]_0)$  [ecuación (16.17)] para  $[A]$  se introduce en la columna C. Los cuadrados de las desviaciones entre los valores correspondientes de las columnas A y C se calculan en la columna D. Con el Solver se reduce la suma de los valores de la columna D al variar  $k_A$  (sujeta a la restricción  $k_A \geq 0$ ). El resultado es  $0.1281 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (problema 16.37b) con la suma de cuadrados de desviaciones igual a  $0.238 \text{ mol}^2/\text{L}^2$  comparado con  $0.295 \text{ mol}^2/\text{L}^2$  para el valor de  $0.1289$  de la gráfica lineal.

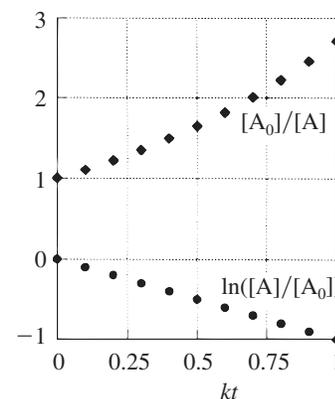
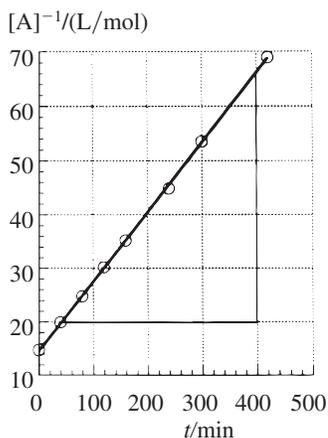


Figura 16.7

Gráficas de  $\ln [A]$  y  $1/[A]$  contra tiempo para una reacción de primer orden con constante de velocidad  $k$ . Advierta que la gráfica  $1/[A]$  contra  $t$  es casi lineal con  $t$  mínimo, lo cual puede llevar a concluir de manera errónea que la reacción es de segundo orden. De (16.14) se tiene  $[A]_0/[A] = e^{kt} \approx 1 + kt$  con  $t$  breve [ecuación (8.37)].



**Figura 16.8**

Gráfica de  $1/[A]$  contra  $t$  para encontrar una constante de velocidad de segundo orden. La pendiente es  $(66 - 20) \text{ (L/mol)} \div (400 - 43) \text{ min} = 0.129 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

## Ejercicio

Con los datos de la reacción de  $\text{ArSO}_2\text{H}$  en el ejercicio del ejemplo 16.2 determine la  $k$  relativa a esta reacción. (Respuesta:  $0.00076 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$  a partir de la gráfica de línea recta;  $0.00072 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$  resultado a partir de la reducción de los cuadrados de las desviaciones de las concentraciones.)

El procedimiento de la ley de velocidad integrada para calcular valores de  $k$  a partir de pares de observaciones sucesivas (o tomados de condiciones iniciales y cada observación) y de promediar después estas  $k$  produce resultados muy imprecisos y es mejor evitarlo; véase *Moore y Pearson*, p. 69; *Bamford y Tipper*, vol. 1, pp. 362-365.

## 16.5 LEYES DE VELOCIDAD Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES ELEMENTALES

Los ejemplos en la ecuación (16.6) muestran que los órdenes en la ley de velocidad de una reacción global difieren a menudo de los coeficientes estequiométricos. Una reacción global ocurre como una serie de etapas elementales, donde estas etapas constituyen el **mecanismo** de la reacción. Ahora se considerará la ley de velocidad para una reacción elemental. La sección 16.6 muestra cómo se deriva la ley de velocidad para una reacción global a partir de su mecanismo.

El número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental es la **molecularidad** de la reacción elemental. La molecularidad se define sólo para reacciones elementales y no deben describirse con ella reacciones totales que consistan en más de una etapa elemental. La reacción elemental  $A \rightarrow \text{productos}$  es **unimolecular**. Las reacciones elementales  $A + B \rightarrow \text{productos}$  y  $2A \rightarrow \text{productos}$  son **bimoleculares**. Las reacciones elementales  $A + B + C \rightarrow \text{productos}$ ,  $2A + B \rightarrow \text{productos}$  y  $3A \rightarrow \text{productos}$  son **trimoleculares** (o **termoleculares**). No se conoce ninguna reacción elemental que implique más de tres moléculas, debido a la muy baja probabilidad de choques casi simultáneos de más de tres moléculas. La mayoría de las reacciones elementales son unimoleculares o bimoleculares. Las reacciones trimoleculares son raras en virtud de la baja probabilidad de choques simultáneos de tres cuerpos.

Considere una reacción elemental bimolecular  $A + B \rightarrow \text{productos}$ , donde  $A$  y  $B$  quizá sean las mismas moléculas o diferentes. Aunque no todo choque entre  $A$  y  $B$  producirá productos, la velocidad de reacción  $r = J/V$  en (16.3) será proporcional a  $Z_{AB}$ , la tasa de choques  $A$ - $B$  por unidad de volumen. Las ecuaciones (14.63) y (14.64) muestran que, en un gas ideal,  $Z_{AB}$  es proporcional a  $(n_A/V)(n_B/V)$ , donde  $n_A/V \equiv [A]$  es la concentración molar de  $A$ . Por tanto,  $r$  para una reacción bimolecular elemental de un gas ideal será proporcional a  $[A][B]$ ;  $r = k[A][B]$ , donde  $k$  es la constante de proporcionalidad. De igual modo, para una reacción elemental trimolecular en un gas ideal, la velocidad de la reacción será proporcional a la tasa de choques de tres cuerpos por unidad de volumen y por ende será proporcional a  $[A][B][C]$ .

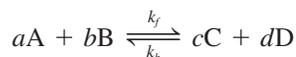
En la reacción de gas ideal unimolecular  $B \rightarrow \text{productos}$  hay una probabilidad fija de que cualquier molécula  $B$  particular se descomponga o se isomerice en productos en una unidad de tiempo. Por tanto, el número de moléculas que reaccionan en una unidad de tiempo es proporcional al número  $N_B$  presente, y la velocidad de reacción  $r = J/V$  es proporcional a  $N_B/V$  y en consecuencia a  $[B]$ ; por lo que se tiene que  $r = k[B]$ . En la sección 16.11 se presenta un tratamiento más completo de las reacciones unimoleculares.

Se aplican consideraciones similares a reacciones en una solución ideal o diluida ideal.

En resumen, en un sistema ideal, la ley de velocidad para la reacción elemental  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$  es  $r = k[A]^a[B]^b$ , donde  $a + b$  es 1, 2 o 3. *En una reacción elemental, los órdenes en la ley de velocidad son iguales a los coeficientes estequiométricos de los reactivos.* No pase por alto la palabra *elemental* en este enunciado.

En la sección 16.10 se analiza la ley de velocidad para reacciones elementales en sistemas no ideales. Los datos cinéticos no suelen ser lo bastante exactos para causar preocupación acerca de las desviaciones de la idealidad, salvo en reacciones iónicas.

Ahora se examina la relación entre la constante de equilibrio para una reacción elemental reversible y las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa. Considere la reacción *elemental* reversible



en un sistema ideal. Las leyes de velocidad para las reacciones elementales directa ( $d$ ) e inversa ( $i$ ) son  $r_f = k_f[A]^a[B]^b$  y  $r_b = k_b[C]^c[D]^d$ . En el equilibrio, estas velocidades opuestas son iguales:  $r_{d,eq} = r_{i,eq}$ , o

$$k_f([A]_{eq})^a([B]_{eq})^b = k_b([C]_{eq})^c([D]_{eq})^d \quad \text{y} \quad \frac{k_f}{k_b} = \frac{([C]_{eq})^c([D]_{eq})^d}{([A]_{eq})^a([B]_{eq})^b}$$

Pero la cantidad en el lado derecho de esta última ecuación es la constante de equilibrio en la escala de concentraciones  $K_c$  para la reacción. Por tanto,

$$K_c = k_f/k_b \quad \text{reacción elemental en un sistema ideal} \quad (16.53)^*$$

Si  $k_f \gg k_b$ , entonces  $K_c \gg 1$  y la posición de equilibrio favorece a los productos. En la sección 16.9 se analiza la relación entre  $k_f$ ,  $k_i$  y  $K_c$  para una reacción compleja.

Para una reacción en solución donde el solvente es un reactivo o producto, la constante de equilibrio  $K_c$  en (16.53) difiere de la  $K_c$  utilizada en termodinámica. En este último caso se emplea la escala de fracciones molares (en vez de la escala de concentraciones) para el solvente. Para reacciones en una solución diluida ideal, el solvente suele omitirse de la  $K_c$  termodinámica, pues su fracción molar es aproximadamente 1. Por tanto, si  $\nu_A$  es el coeficiente estequiométrico del solvente A en la reacción elemental, entonces  $K_{c,cin} = K_{c,td}[A]_{eq}^{\nu_A}$ , donde  $K_{c,td}$  es la  $K_c$  termodinámica y  $K_{c,cin}$  es la  $K_c$  cinética, como en la ecuación (16.53). Si se desconocen los órdenes de reacción respecto del solvente, éste se omite de las leyes de velocidad directa e inversa, y  $K_{c,cin} = K_{c,td}$ .

## 16.6 MECANISMOS DE REACCIÓN

La ley de velocidad observada proporciona información sobre el mecanismo de una reacción, en cuanto a que cualquier mecanismo propuesto debe producir la ley de velocidad observada. Por lo general, no es posible deducir con exactitud la ley de velocidad a partir de las ecuaciones diferenciales de velocidad de un mecanismo multietapa, debido a las dificultades matemáticas respecto del tratamiento de un sistema de varias ecuaciones diferenciales interrelacionadas. Por tanto, suele aplicarse uno de dos métodos de aproximación: aproximación de la etapa determinante de velocidad o aproximación del estado estable.

### Aproximación de la etapa determinante de velocidad

En **determinante de velocidad** (denominada también **aproximación de etapa limitante de velocidad** o **aproximación del equilibrio**) se asume que el mecanismo de reacción consiste en una o más reacciones reversibles cercanas al equilibrio durante la mayor parte de la reacción, seguido por una etapa determinante de velocidad relativamente lenta, a la cual a su vez sigue una o más reacciones rápidas. En casos especiales, tal vez no haya etapas de equilibrio antes de la etapa determinante de velocidad o ninguna reacción rápida después de esta misma.

Como ejemplo, considere el siguiente mecanismo compuesto de reacciones unimoleculares (elementales)



donde se supone que la etapa 2 ( $B \rightleftharpoons C$ ) es la etapa determinante de velocidad. Para que esta suposición sea válida, se debe tener  $k_{-1} \gg k_2$ . La velocidad lenta de  $B \rightarrow C$  comparada con  $B \rightarrow A$  garantiza que la mayoría de las moléculas B regresan a A en vez de ir a C, lo que asegura que la etapa 1 ( $A \rightleftharpoons B$ ) permanece cercana al equilibrio. Además, se debe tener  $k_3 \gg k_2$  y  $k_3 \gg k_{-2}$  para garantizar que la etapa 2 actúe como “cuello de botella” y que el producto D se forme con rapidez a partir de C. La velocidad global se controla entonces por la etapa determinante de velocidad  $B \rightarrow C$ . (Advierta que como  $k_3 \gg k_{-2}$ , la etapa limitante de velocidad

no está en equilibrio.) Como se está examinando la velocidad de la reacción directa  $A \rightarrow D$ , debe asumirse además que  $k_2[B] \gg k_{-2}[C]$ . Durante los primeros momentos de la reacción, la concentración de C será baja comparada con B, y esta condición se cumplirá. Así, se ignora la reacción inversa para la etapa 2. Como la etapa controlante de velocidad se toma esencialmente como irreversible, resulta irrelevante si las etapas rápidas después de la etapa limitante de velocidad son reversibles o no. La ley de velocidad observada dependerá sólo de la naturaleza de los equilibrios que preceden a la etapa determinante de velocidad y de esta etapa misma. Véase el ejemplo 16.4.

La magnitud relativa de  $k_1$  comparada con  $k_2$  es irrelevante para la validez de la aproximación de la etapa limitante de velocidad. Por consiguiente, la constante de velocidad  $k_2$  de la etapa determinante de velocidad puede ser mayor que  $k_1$ . Sin embargo, la velocidad  $r_2 = k_2[B]$  de la etapa determinante de velocidad debe ser mucho más pequeña que la velocidad  $r_1 = k_1[A]$  de la primera etapa. Esto sigue de  $k_2 \ll k_{-1}$  y  $k_1/k_{-1} \approx [B]/[A]$  (las condiciones para que la etapa 1 esté casi en equilibrio).

Para la reacción global inversa, la etapa determinante de velocidad es la inversa de la correspondiente a la reacción directa. Por ejemplo, para la inversa de (16.54), la etapa determinante de velocidad es  $C \rightarrow B$ . Esto tomando en cuenta que de las anteriores desigualdades  $k_{-2} \ll k_3$  (lo cual garantiza que la etapa  $D \rightleftharpoons C$  está en equilibrio) y  $k_{-1} \gg k_2$  (lo que asegura que  $B \rightarrow A$  es rápida).

### EJEMPLO 16.4 Aproximación de la etapa determinante de velocidad

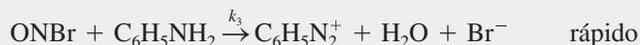
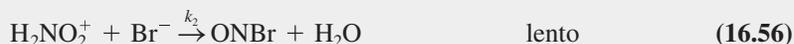
La ley de velocidad para la reacción acuosa catalizada con  $\text{Br}^-$



se observa que es

$$r = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-] \quad (16.55)$$

Un mecanismo propuesto es



Deduzca la ley de velocidad para este mecanismo y relacione la constante de velocidad observada  $k$  en (16.55) con las constantes de velocidad en el mecanismo propuesto (16.56).

La segunda etapa en (16.56) es la limitante de velocidad. Como la etapa 3 es mucho más rápida que la etapa 2, se toma  $d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/dt$  como igual a la velocidad de formación de ONBr en la etapa 2. Por tanto, la velocidad de reacción es

$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (16.57)$$

(Como la etapa 2 es una reacción *elemental*, su ley de velocidad está determinada por su estequiometría, como se advirtió en la sección (16.5.) La especie  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  en (16.57) es un intermediario de reacción y se desea expresar  $r$  en términos de reactivos y productos. Como la etapa 1 está cercana al equilibrio, las velocidades directa e inversa de esta reacción son casi iguales:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_{-1} \\ k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] &= k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] \\ [\text{H}_2\text{NO}_2^+] &= (k_1/k_{-1})[\text{H}^+][\text{HNO}_2] \end{aligned}$$

De la sustitución en (16.57) se obtiene

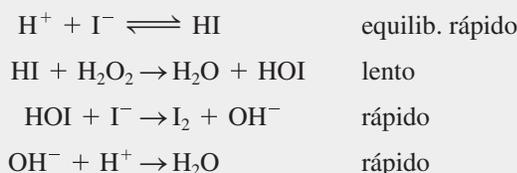
$$r = (k_1 k_2 / k_{-1}) [H^+] [HNO_2] [Br^-]$$

que concuerda con (16.55). Se tiene  $k = k_1 k_2 / k_{-1} = K_{e,1} k_2$  [ecuación (16.53)]. La constante de velocidad observada contiene la constante de equilibrio para la etapa 1 y la constante de velocidad para la etapa limitante de velocidad 2. La ley de velocidad no contempla el reactivo  $C_6H_5NH_2$ , el cual se produce en la etapa rápida después de la etapa determinante de velocidad.

Observe en la ecuación (16.57) que la velocidad de la reacción global es igual a la velocidad de la etapa determinante de velocidad. Esto es cierto en general, en tanto el número estequiométrico de la etapa determinante de velocidad sea igual a 1, de modo que la reacción global ocurra una vez por cada ocurrencia de la etapa determinante de velocidad.

### Ejercicio

Para la reacción  $H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$  en solución acuosa ácida, la ley de velocidad (7) en (16.6) indica que la reacción procede por medio de dos mecanismos simultáneos. Suponga que un mecanismo es



Verifique que este mecanismo se agrega a la reacción global correcta. Encuentre la ley de velocidad predicha por este mecanismo. (*Respuesta:*  $r = k[H_2O_2][H^+][I^-]$ .)

### Aproximación del estado estable

Los mecanismos de reacción multietapa suelen implicar una o más especies intermediarias que no aparecen en la ecuación global. Por ejemplo, la especie postulada  $H_2NO_2^+$  en el mecanismo (16.56) es una de estas especies intermediarias. Con frecuencia, estos intermediarios son muy reactivos y por tanto no se acumulan en ningún grado significativo durante la reacción; es decir,  $[I] \ll [R]$  e  $[I] \ll [P]$  durante la mayor parte de la reacción, donde I es un intermediario y R y P son reactivos y productos. Las oscilaciones en la concentración de una especie durante una reacción son raras, por lo que se supone que [I] empieza en 0, alcanza un máximo,  $[I]_{\text{máx}}$ , y después desciende de nuevo a 0. Si [I] permanece pequeño durante la reacción,  $[I]_{\text{máx}}$  será pequeño en comparación con  $[R]_{\text{máx}}$  y  $[P]_{\text{máx}}$ , y las curvas de [R], [I] y [P] contra  $t$  se asemejarán a las de la figura 16.3a), donde el reactivo R es A, el intermediario I es B y el producto P es C. Advierta que, salvo para el periodo inicial (denominado *periodo de inducción*) cuando B aumenta con rapidez, la pendiente de la curva B es mucho menor que las pendientes de las curvas A y C. En la notación R, I, P, se tiene  $d[I]/dt \ll d[R]/dt$  y  $d[I]/dt \ll d[P]/dt$ .

Por tanto, con frecuencia es una buena aproximación tomar  $d[I]/dt = 0$  para cada intermediario reactivo. Ésta es la **aproximación del estado estable** (o **estado estacionario**). La aproximación del estado estable supone que (después del periodo de inducción) la velocidad de formación de un intermediario de reacción es esencialmente igual a su velocidad de desaparición, de manera que se mantienen en una concentración de estado estable casi constante.

### EJEMPLO 16.5 Aproximación del estado estable

Aplique la aproximación del estado estable al mecanismo (16.56), sin las suposiciones de que los pasos 1 y -1 están cerca del equilibrio y que la etapa 2 es lenta.

Se tiene

$$r = d[C_6H_5N_2^+]/dt = k_3[ONBr][C_6H_5NH_2]$$

Los intermediarios son ONBr y  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ . Para eliminar el intermediario ONBr de la expresión de la velocidad, se aplica la aproximación del estado estable  $d[\text{ONBr}]/dt = 0$ . La especie ONBr se forma mediante la etapa elemental 2 a la velocidad

$$(d[\text{ONBr}]/dt)_2 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

y se consume en la etapa 3 con

$$(d[\text{ONBr}]/dt)_3 = -k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

La velocidad neta de cambio de  $[\text{ONBr}]$  es igual a  $(d[\text{ONBr}]/dt)_2 + (d[\text{ONBr}]/dt)_3$ , y se tiene

$$\begin{aligned} d[\text{ONBr}]/dt = 0 &= k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] - k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \\ [\text{ONBr}] &= k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]/k_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \end{aligned}$$

La sustitución de esta expresión para  $[\text{ONBr}]$  en la ecuación anterior para  $r$  da

$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (16.58)$$

Para eliminar el intermediario  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  de  $r$  se utiliza la aproximación del estado estable  $d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]/dt = 0$ . Como  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  se forma por medio del paso 1 en (16.56) y se consume por medio de los pasos  $-1$  y  $2$ , se tiene

$$\begin{aligned} d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]/dt = 0 &= k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \\ [\text{H}_2\text{NO}_2^+] &= \frac{k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]} \end{aligned}$$

La sustitución en (16.58) da

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]} \quad (16.59)$$

que es la ley de velocidad predicha por la aproximación del estado estable. Para obtener concordancia con la ley de velocidad observada (16.55), se debe asumir además que  $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$ , en cuyo caso (16.59) se reduce a (16.55). La suposición  $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$  significa que la velocidad de reacción inversa  $k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$  de  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  a  $\text{H}^+$  y  $\text{HNO}_2$  es mucho mayor que la velocidad de reacción  $k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$  de  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  con  $\text{Br}^-$ . Ésta es la condición para que las etapas  $1$  y  $-1$  de (16.56) estén cerca del equilibrio, como en la aproximación de la etapa limitante de velocidad.

### Ejercicio

Aplice la aproximación del estado estable al mecanismo para  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  dado en el ejercicio anterior para encontrar la ley de velocidad predicha. (Respuesta:  $k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]/(k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2])$ .)

En resumen, para aplicar la aproximación de la etapa limitante de velocidad: *a*) se toma la velocidad de reacción  $r$  como igual a la velocidad de la etapa determinante de velocidad (dividida entre el número estequiométrico  $s_{\text{rds}}$  de la etapa determinante de velocidad, si  $s_{\text{rds}} \neq 1$ ), y *b*) se eliminan las concentraciones de cualesquiera intermediarios de reacción que aparezcan en la expresión de velocidad obtenida en *a*) mediante expresiones de constante de equilibrio para los equilibrios que preceden a la etapa determinante de velocidad.

Para aplicar la aproximación del estado estable: *a*) se toma la velocidad de reacción  $r$  como igual a la velocidad de formación de un producto en la última etapa del mecanismo; *b*) se eliminan las concentraciones de cualesquiera intermediarios de reacción que aparezcan en la expresión de velocidad obtenida en *a*) mediante  $d[\text{I}]/dt = 0$  para encontrar la concentración de cada intermediario *I*, y *c*) si en la etapa *b*) se introducen concentraciones de otros intermediarios, se aplica  $d[\text{I}]/dt = 0$  a estos intermediarios para eliminar sus concentraciones.

La aproximación del estado estable suele dar leyes de velocidad más complicadas que la aproximación de la etapa limitante de velocidad. En una reacción determinada, una u otra, o ambas o ninguna, de estas aproximaciones quizá sea válida. Noyes analizó las condiciones de validez de cada aproximación (R. M. Noyes, en *Bernasconi*, pt. I, cap. V).

Los programas de computadora que integran en forma numérica con exactitud las ecuaciones diferenciales de un mecanismo multietapa muestran que la ampliamente usada aproximación del estado estable algunas veces provoca errores sustanciales. [Véase L. A. Farrow y D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 787 (1974); T. Turányi *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97**, 163 (1993).]

### De la ley de velocidad al mecanismo

Hasta ahora en esta sección se ha considerado cómo, a partir de un mecanismo de reacción supuesto, se deduce la ley de velocidad implicada por este mecanismo. A continuación se examinará el proceso inverso, a saber, cómo, a partir de la ley de velocidad observada experimentalmente, se crean posibles mecanismos consistentes con esta ley de velocidad.

Las siguientes reglas ayudan a determinar mecanismos que se ajustan a una ley de velocidad observada. [Véase también J. O. Edwards, E. F. Greene y J. Ross, *J. Chem. Educ.*, **45**, 381 (1968); H. Taube, *ibid.*, **36**, 451 (1959); J. P. Birk, *ibid.*, **47**, 805 (1970); J. F. Bunnett en *Bernasconi*, pt. I, sec. 3.5.] Las reglas 1 a 3 se aplican sólo cuando es válida la aproximación de la etapa limitante de velocidad.

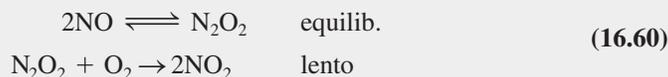
1a. Si la ley de velocidad es  $r = k[A]^\alpha[B]^\beta \cdots [L]^\lambda$ , donde  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  son enteros positivos, la composición total de los reactivos en la etapa limitante de velocidad es  $\alpha A + \beta B + \cdots + \lambda L$ . La especificación de la "composición total" de los reactivos en la etapa determinante de velocidad significa la especificación del número total de átomos de reactivos de cada tipo y de la carga total en los reactivos. Sin embargo, las especies reales que reaccionan en la etapa limitante de velocidad no pueden deducirse a partir de la ley de velocidad.

### EJEMPLO 16.6 Diseño de un mecanismo

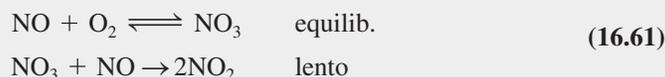
La reacción en fase gaseosa  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  tiene la ley de velocidad observada  $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ . Diseñe algunos mecanismos para esta reacción que tengan una etapa limitante de velocidad y conduzcan a esta ley de velocidad.

Para la ley de velocidad observada  $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ , la regla 1a con  $A = \text{NO}$ ,  $\alpha = 2$ ,  $B = \text{O}_2$ ,  $\beta = 1$  produce la composición total de los reactivos de la etapa determinante de velocidad como  $2\text{NO} + \text{O}_2$ , que es igual a  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Todo mecanismo cuya etapa determinante de velocidad tenga su composición de reactivo total igual a  $\text{N}_2\text{O}_4$  producirá la ley de velocidad correcta. Algunas posibles etapas determinantes de velocidad total con composición de reactivo total  $\text{N}_2\text{O}_4$  son a)  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$  productos; b)  $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow$  productos; c)  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$  productos, y d)  $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow$  productos.

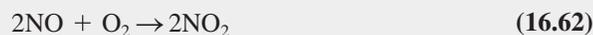
La reacción (a) contiene el intermediario  $\text{N}_2\text{O}_2$ , de modo que, en un mecanismo con (a) como su etapa determinante de velocidad, a esta última debe precederle una etapa que forme  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Un mecanismo plausible con la etapa determinante de velocidad (a) es



Un mecanismo con (b) como su etapa determinante de velocidad es



Un tercer mecanismo posible es la reacción trimolecular en un solo paso



la cual tiene (c) como su etapa determinante de velocidad.

Cada uno de los mecanismos (16.60), (16.61) y (16.62) conlleva a la estequiometría global correcta  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , y cada uno tiene  $\text{N}_2\text{O}_4$  como la composición

de átomos de reactivo total en la etapa limitante de velocidad. El lector puede verificar (problema 16.51) que cada mecanismo lleve a la ley de velocidad  $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ . No se sabe cuál de estos mecanismos es el correcto.

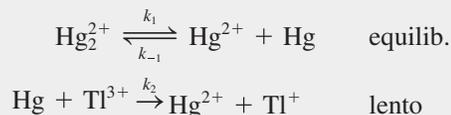
- 1b. Si la ley de velocidad es  $r = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta \cdots [\text{L}]^\lambda/[\text{M}]^\mu[\text{N}]^\nu \cdots [\text{R}]^\rho$ , donde  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mu, \nu, \dots, \rho$  son enteros positivos, la composición total de los reactivos en la etapa limitante de velocidad es  $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \cdots + \lambda\text{L} - \mu\text{M} - \nu\text{N} - \cdots - \rho\text{R}$ . Además, las especies  $\mu\text{M}, \nu\text{N}, \dots, \rho\text{R}$  aparecen como productos en equilibrios que preceden a la etapa limitante de velocidad, y estas especies no entran en la etapa limitante de velocidad.

### EJEMPLO 16.7 Diseño de un mecanismo

La reacción  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$  en solución acuosa tiene la ley de velocidad

$$r = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad (16.63)$$

- a) Diseñe un mecanismo consistente con esta ley de velocidad. b) ¿La velocidad de esta reacción es infinita al inicio de la misma cuando  $[\text{Hg}^{2+}] = 0$ ?
- a) De acuerdo con la regla 1b, los reactivos de la etapa determinante de velocidad tienen la composición total  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} - \text{Hg}^{2+}$ , la cual es  $\text{HgTi}^{3+}$ ; además, la especie  $\text{Hg}^{2+}$  no es reactiva en la etapa limitante de velocidad, sino un producto en un equilibrio que precede a la etapa limitante de velocidad. Un mecanismo posible (véase también el problema 16.51) es



La segunda etapa es la limitante de velocidad, por lo que  $r = k_2[\text{Hg}][\text{Ti}^{3+}]$ . Para eliminar el intermediario de reacción Hg se igualan las velocidades directa e inversa de la etapa 1, que está cerca del equilibrio. Se tiene  $r_1 = r_{-1}$ , de modo que

$$k_1[\text{Hg}_2^{2+}] = k_{-1}[\text{Hg}^{2+}][\text{Hg}] \quad \text{y} \quad [\text{Hg}] = \frac{k_1[\text{Hg}_2^{2+}]}{k_{-1}[\text{Hg}^{2+}]}$$

Por tanto,  $r = k_1 k_2 [\text{Ti}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}]/k_{-1}[\text{Hg}^{2+}]$ , en concordancia con (16.63).

- b) Un aspecto en apariencia extraño acerca de la ley de velocidad (16.63) es que parece predecir  $r = \infty$  al principio de la reacción cuando la concentración del producto  $\text{Hg}^{2+}$  es cero. En realidad, la ecuación (16.63) no es válida al principio de la reacción. Al derivar (16.63) a partir del mecanismo se usó la expresión de equilibrio para la etapa 1. En consecuencia, (16.63) sólo es válida para tiempos posteriores al establecimiento del equilibrio  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ . Como este equilibrio se establece con rapidez en comparación con la segunda etapa, limitante de velocidad, ninguna desviación de la velocidad respecto de (16.63) durante los primeros instantes de la reacción tendrá influencia significativa en la cinética observada.

2. Si, como suele suceder, se desconoce el orden respecto del solvente (S), la composición total de reactivos de la etapa limitante de velocidad es  $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \cdots + \lambda\text{L} - \mu\text{M} - \nu\text{N} - \cdots - \rho\text{R} + x\text{S}$ , donde la ley de velocidad es como en la regla 1b, y  $x$  puede ser 0,  $\pm 1, \pm 2, \dots$

Por ejemplo, la reacción  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  en solución acuosa tiene la ley de velocidad  $r = k[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+]$ , donde se desconoce el orden respecto de  $\text{H}_2\text{O}$ . La composición total de los reactivos de la etapa limitante de velocidad es

entonces  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{I}^- + \text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O} = \text{AsIH}_{4+2x}\text{O}_{4+x}$ . Cualquier valor de  $x$  menor que  $-2$  daría un número negativo de átomos H, por lo que  $x \geq -2$  y los reactivos de la etapa limitante de velocidad tienen un átomo de As, un átomo I y al menos 2 átomos O, y posiblemente algunos átomos H.

3. Si la ley de velocidad tiene el factor  $[\text{B}]^{1/2}$ , es probable que el mecanismo implique dividir una molécula B en dos especies antes de la etapa limitante de velocidad.

Existen órdenes de mitad de enteros en reacciones en cadena (sección 16.13). La aproximación de la etapa limitante de velocidad no suele aplicarse como la primera etapa en las reacciones en cadena, pero los órdenes de mitad de enteros aún resultan de la división de una molécula, en la reacción en cadena.

4. Una ley de velocidad con una suma de términos en el denominador indica un mecanismo con uno o más intermediarios reactivos para los cuales es aplicable la aproximación del estado estable (en vez de un mecanismo de etapa limitante de velocidad). Un ejemplo es (16.59).
5. Las reacciones elementales suelen ser unimoleculares o bimoleculares, rara vez trimoleculares, y nunca de molecularidad mayor que 3.

Suele haber pocos mecanismos plausibles que sean compatibles con la ley de velocidad observada dada. Se obtiene evidencia que confirme un mecanismo propuesto al detectar el (los) intermediario(s) de reacción postulados. Si los intermediarios son relativamente estables, la reacción se desacelera de manera drástica mediante enfriamiento o dilución, y la mezcla de la reacción puede analizarse químicamente en busca de los intermediarios que se sospechan. Por ejemplo, el rápido enfriamiento de una flama de mechero bunsen seguido de análisis químico muestra la presencia de  $\text{CH}_2\text{O}$  y peróxidos, lo que indica que estas especies son intermediarios en la combustión de hidrocarburos.

Casi siempre, los intermediarios son demasiado inestables para aislarlos. Los intermediarios reactivos se detectan con frecuencia de manera espectroscópica. Así, se ha mostrado que ciertas bandas en el espectro de emisión de una flama de  $\text{H}_2-\text{O}_2$  se deben a radicales OH. Se ha observado el espectro de absorción de las especies intermediarias azules  $\text{NO}_3$  en la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5$  [ecuación (16.8)] en estudios de tubo de choque.

Se han detectado muchos intermediarios en fase gaseosa (por ejemplo, OH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , H, O,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) al permitir que se fugue parte de la mezcla de la reacción hacia un espectrómetro de masas. Las especies con electrones no apareados (radicales libres) se detectan mediante espectroscopía de resonancia de espín electrónico. Con frecuencia, los radicales se “atrapan” al condensar una mezcla del radical y un gas inerte en una superficie fría. *Se ha observado que la mayoría de las reacciones en fase gaseosa son compuestas e implican radicales como intermediarios.*

La evidencia de un intermediario de reacción postulado se obtiene al observar cómo la adición de una especie elegida adecuada afecta la velocidad de reacción y los productos. Por ejemplo, se encuentra que la hidrólisis de ciertos haluros de alquilo en el solvente mezclado acetona-agua de acuerdo con  $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  tiene  $r = k[\text{RCl}]$ . El mecanismo propuesto es la etapa lenta determinante de velocidad  $\text{RCl} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$ , seguida por la etapa rápida  $\text{R}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+$ . Una prueba de la existencia del ion carbonio  $\text{R}^+$  es el hecho de que, en presencia de  $\text{N}_3^-$ , la constante de velocidad y la ley de velocidad permanecen sin cambio aunque se forman cantidades sustanciales de  $\text{RN}_3$ . El  $\text{N}_3^-$  se combina con  $\text{R}^+$  después de la disociación determinante la velocidad de  $\text{RCl}$  y no afecta la velocidad.

Las especies sustituidas isotópicamente ayudan a discernir un mecanismo. Por ejemplo, los trazadores isotópicos muestran que en una reacción entre un alcohol primario o secundario y un ácido orgánico para producir un éster y agua, el oxígeno en el agua suele provenir del ácido:  $\text{R}'\text{C}(\text{O})^{16}\text{OH} + \text{R}^{18}\text{OH} \rightarrow \text{R}'\text{C}(\text{O})^{18}\text{OR} + \text{H}^{16}\text{OH}$ . El mecanismo debe implicar el rompimiento del enlace C—OH del ácido.

La estereoquímica de los reactivos y productos es una clave importante del mecanismo de reacción. Por ejemplo, la adición de  $\text{Br}_2$  a un cicloalqueno da un producto en el cual los dos átomos de Br son trans uno del otro. Esto indica que el  $\text{Br}_2$  no se agrega al enlace doble en una reacción elemental individual.

Si se determina el mecanismo de una reacción, se conoce el mecanismo de la reacción inversa, pues esta última debe proceder mediante una serie de etapas que son la inversa exacta del mecanismo directo, en tanto no cambien las condiciones de temperatura, solvente, etc. Esto

debe ser así porque las leyes del movimiento de partículas son simétricas respecto de la inversión de tiempo (sección 3.8). Así, si sucediera que el mecanismo de la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  fuera  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ , seguido por  $2\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ , la descomposición de HI en  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  en la misma temperatura procedería mediante el mecanismo  $2\text{HI} \rightarrow 2\text{I} + \text{H}_2$ , seguido por  $2\text{I} \rightleftharpoons \text{I}_2$ .

Una vez determinados los mecanismos de una reacción, quizá sea posible usar datos cinéticos para deducir las constantes de velocidad de algunas de las etapas elementales en el mecanismo. En una reacción con una etapa limitante de velocidad, la constante de velocidad observada  $k$  suele ser el producto de la constante de velocidad de la etapa limitante de velocidad y las constantes de equilibrio de las etapas que preceden a la primera. A menudo se encuentran las constantes de equilibrio para reacciones en fase gaseosa a partir de datos termodinámicos o mecánica estadística, lo que permite calcular la constante de velocidad de la etapa limitante de velocidad. El conocimiento de las constantes de velocidad de reacciones elementales permite probar las diversas teorías de las velocidades de reacción.

Es prudente mantener cierto escepticismo en cuanto a los mecanismos de reacción propuestos. En la década de 1890, Bodenstein observó que la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  tenía la ley de velocidad  $r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ . Hasta 1967, la mayoría de los cinéticos creía que el mecanismo se debía a una sola etapa bimolecular  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ . En 1967, Sullivan presentó fuerte evidencia experimental de que el mecanismo implicaba átomos I y que bien podía coexistir en el rápido equilibrio  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$  seguido por la reacción trimolecular limitante de velocidad  $2\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ . (El lector puede verificar que este mecanismo conduce a la ley de velocidad observada.) El trabajo de Sullivan convenció a muchos de que el mecanismo bimolecular de una sola etapa era erróneo. Sin embargo, un análisis teórico adicional de los datos de Sullivan condujo a muchos autores a argumentar que estos datos no son inconsistentes con el mecanismo bimolecular. Así, el mecanismo de la reacción  $\text{H}_2\text{—I}_2$  no está establecido del todo. [Véase G. G. Hammes y B. Widom, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7621 (1974); R. M. Noyes, *ibid.*, **96**, 7623.]

Algunas compilaciones de mecanismos de reacción propuestos son *Bamford y Tipper*, vols. 4-25; M. V. Twigg (ed.), *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, vols. 1–, Plenum, 1983–; A. G. Sykes (ed.), *Advances in Inorganic and Bioinorganic Reaction Mechanisms*, vols. 1–, Academic, 1983–; A. C. Knipe y W. E. Watts (eds.), *Organic Reaction Mechanisms*, 1981–; Wiley, 1983–.

A continuación se resumen las etapas para investigar la cinética de una reacción. *a)* Se establecen reactivos y productos, de manera que se conoce la estequiometría de la reacción global. *b)* Se observan las concentraciones como funciones del tiempo para varias mediciones de cinética con diferentes concentraciones iniciales. *c)* Se analizan los datos de *b)* para encontrar la ley de velocidad. *d)* Se diseñan mecanismos plausibles consistentes con la ley de velocidad, y se prueban, por ejemplo, mediante la detección de intermediarios de la reacción.

## 16.7 INTEGRACIÓN POR COMPUTADORA DE ECUACIONES DE VELOCIDAD

Los mecanismos de reacción quizá tengan muchas etapas y tal vez impliquen muchas especies, cada una de las cuales es posible que aparezca en varias etapas. Por tanto, a menudo es imposible integrar analíticamente las ecuaciones de velocidad simultáneas correspondientes a un mecanismo. Por consiguiente, la integración numérica de ecuaciones de velocidad es una herramienta importante al investigar mecanismos de reacción complicados. La integración numérica es muy común en la cinética de reacciones atmosféricas, reacciones de combustión y trayectorias metabólicas bioquímicas.

Aunque el uso real de la integración numérica es para varias ecuaciones diferenciales simultáneas, se empezará por considerar un sistema con una sola ecuación. Suponga que la reacción  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{productos}$  tiene la ley de velocidad  $d[\text{A}]/dt = f([\text{A}], [\text{B}])$  donde  $f$  es alguna función de las concentraciones. Con la relación estequiométrica (16.19) es posible expresar  $[\text{B}]$  en términos de  $[\text{A}]$ , con lo que se expresa  $d[\text{A}]/dt$  como alguna función sólo de  $[\text{A}]$ :

$$d[\text{A}]/dt = g([\text{A}]) \quad (16.64)$$

donde  $g$  es una función conocida. Sobre un intervalo muy breve  $\Delta t$ , la derivada  $d[\text{A}]/dt$  puede sustituirse por  $\Delta[\text{A}]/\Delta t$  para dar la aproximación

$$\Delta[A] = g([A]) \Delta t \quad (16.65)$$

A partir de valores conocidos de  $[A]_0$  y  $[B]_0$  en  $t = 0$ , se usa de manera repetida (16.65) para calcular sucesivamente las concentraciones  $[A]_1, [A]_2, [A]_3, \dots$  en los tiempos  $t_1 = \Delta t, t_2 = 2\Delta t, t_3 = 3\Delta t, \dots$  de acuerdo con

$$\begin{aligned} [A]_1 &= [A]_0 + g([A]_0) \Delta t, & [A]_2 &= [A]_1 + g([A]_1) \Delta t, \\ [A]_3 &= [A]_2 + g([A]_2) \Delta t, & \dots & \end{aligned}$$

Esta aproximación, denominada **método de Euler**, es más exacta mientras más pequeño sea el valor de  $\Delta t$ , pero cuando es más pequeño  $\Delta t$ , se requieren más cálculos para integrar sobre un intervalo fijo, por lo que el método de Euler es muy ineficiente. Para probar la exactitud del cálculo, se repite con  $\Delta t$  reducido a la mitad y se observa si esto cambia de manera significativa la curva  $[A]$  contra  $t$ . El método de Euler se implementa con facilidad en una hoja de cálculo (problema 16.56). Se pensaría que, al hacer  $\Delta t$  lo bastante pequeño, se alcanzaría una exactitud ilimitada en el método de Euler, pero no es así. Cuanto más pequeño el tamaño de la etapa, tanto mayor el número de cálculos que deben efectuarse. Como los cálculos por computadora se realizan con un número máximo fijo de cifras significativas, cada vez que se hace un cálculo hay un pequeño error de redondeo. Estos errores de redondeo tienden a acumularse, lo que produce un error de redondeo acumulado considerable en puntos posteriores. Debido a la ineficiencia y a los errores de redondeo, el método de Euler no es de uso práctico en cinética.

Una mejora sustancial del método de Euler es el método de **Euler modificado** (o **de punto medio**). El método de Euler usa la aproximación  $[A]_{n+1} = [A]_n + d[A]/dt|_n \Delta t$ , donde  $d[A]/dt|_n = g([A]_n)$  es la derivada en el punto de inicio del intervalo. Si se sustituye la derivada en el punto de inicio por la derivada en el punto medio de cada intervalo, se obtiene una estimación mejorada de  $\Delta[A]$  sobre el intervalo. Considere que  $n + 1/2$  denota el punto medio del intervalo  $n$ ésimo. Como  $[A]$  se desconoce en el punto medio del intervalo, no se puede evaluar  $g([A]_{n+1/2})$  para encontrar  $d[A]/dt$  en el punto medio. Por tanto, se usa el método de Euler no modificado para estimar  $[A]$  en el punto medio y con esta  $[A]$  estimada y la ley de velocidad (16.64) se estima  $d[A]/dt$  en el punto medio. La estimación de Euler de la concentración de punto medio es  $[A]_{n+1/2} = [A]_n + g([A]_n) \Delta t/2$ . La derivada estimada en el punto medio está dada por (16.64) como  $g([A]_{n+1/2})$ , donde  $g$  es una función conocida. Las fórmulas del método de Euler modificado son, por tanto

$$[A]_{n+1} = [A]_n + g([A]_{n+1/2}) \Delta t, \quad \text{donde} \quad [A]_{n+1/2} = [A]_n + g([A]_n) \Delta t/2$$

donde  $n = 0, 1, 2, \dots$ . En el problema 16.58 se presenta una aplicación en hoja de cálculo del método de Euler modificado.

El método de Euler modificado es un ejemplo de un método Runge-Kutta de segundo orden. Los **métodos Runge-Kutta** emplean la fórmula  $[A]_{n+1} = [A]_n + \phi([A]_n) \Delta t$ , donde se elige la función  $\phi$  para estimar la pendiente característica sobre el intervalo. En un método Runge-Kutta de orden  $k$ -ésimo, se elige  $\phi$  de manera que si se expande la función  $[A]$  en una serie de Taylor alrededor del valor  $[A]_n$ , la estimación de Runge-Kutta de  $[A]_{n+1}$  concuerda con la estimación de la serie de Taylor hasta términos de orden  $(\Delta t)^k$ . Los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden son muy comunes para resolver ecuaciones diferenciales, pues suelen ser exactos y computacionalmente eficientes. Para mejorar aún más la eficiencia de los métodos de Runge-Kutta, se puede usar una fórmula para estimar el error en cada punto y ajustar el tamaño de etapa en ese punto de manera que  $\Delta t$  sea tan grande como sea posible mientras se mantiene el error dentro de un valor permitido máximo preestablecido. El término *adaptable* denota un tamaño de etapa variable.

Suponga ahora que se tienen varias ecuaciones de velocidad simultáneas por integrar:

$$d[A]/dt = f([A], [B], \dots), \quad d[B]/dt = g([A], [B], \dots), \quad \dots$$

donde  $f, g, \dots$  son funciones conocidas de concentraciones en el tiempo  $t$  en el sistema. Para usar el método de Euler modificado (punto medio) con el fin de determinar las concentraciones en el punto  $n + 1$  a partir de concentraciones en el punto  $n$ , se usa primero la fórmula de Euler para estimar las concentraciones de punto medio como

$$[A]_{n+1/2} = [A]_n + f([A]_n, [B]_n, \dots) \Delta t/2,$$

$$[B]_{n+1/2} = [B]_n + g([A]_n, [B]_n, \dots) \Delta t/2, \dots$$

y luego se usan las concentraciones estimadas de punto medio para estimar las concentraciones en el punto  $n + 1$  como

$$[A]_{n+1} = [A]_n + f([A]_{n+1/2}, [B]_{n+1/2}, \dots) \Delta t,$$

$$[B]_{n+1} = [B]_n + g([A]_{n+1/2}, [B]_{n+1/2}, \dots) \Delta t, \dots$$

Las ecuaciones de velocidad simultáneas a menudo tienen constantes de velocidad que difieren entre sí varios órdenes de magnitud, de manera que la solución contiene al menos un componente que varía mucho más rápido que otros componentes. Los matemáticos llaman *rígidos* a los sistemas de ecuaciones diferenciales de este tipo. Un sistema rígido requiere una etapa de tiempo  $\Delta t$  en extremo pequeña con el fin de integrarla de manera numérica en forma apropiada. Se han ideado muchos métodos para tratar con sistemas rígidos. El método de *Rosenbrock* es un método de Runge-Kutta modificado muy popular para trabajar con sistemas rígidos.

Algunas calculadoras gráficas Texas Instruments resuelven ecuaciones diferenciales simultáneas mediante un método adaptable de Runge-Kutta de tercer orden. Ciertas versiones del programa Mathcad tienen sistemas que resuelven ecuaciones diferenciales de Runge-Kutta y Rosenbrock.

Hay más detalles de soluciones por computadora de ecuaciones diferenciales en *Steinfeld, Francisco y Hase*, sección 2.6; W. H. Press *et al.*, *Numerical Recipes*, 3a. ed., Cambridge, 2007 ([www.nr.com](http://www.nr.com)); *Chapra y Canale*, caps. 25 y 26.

### Programas de cómputo para resolver ecuaciones de velocidad

Entre los programas gratuitos para resolver ecuaciones de velocidad simultáneas en computadoras personales se encuentran los programas de Windows y Macintosh CKS (Chemical Kinetics Simulator) ([www.almaden.ibm.com/st/computational\\_science/ck/?cks](http://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/?cks)) y el programa de Windows Gepasi ([www.gepasi.org](http://www.gepasi.org)).

## 16.8 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD

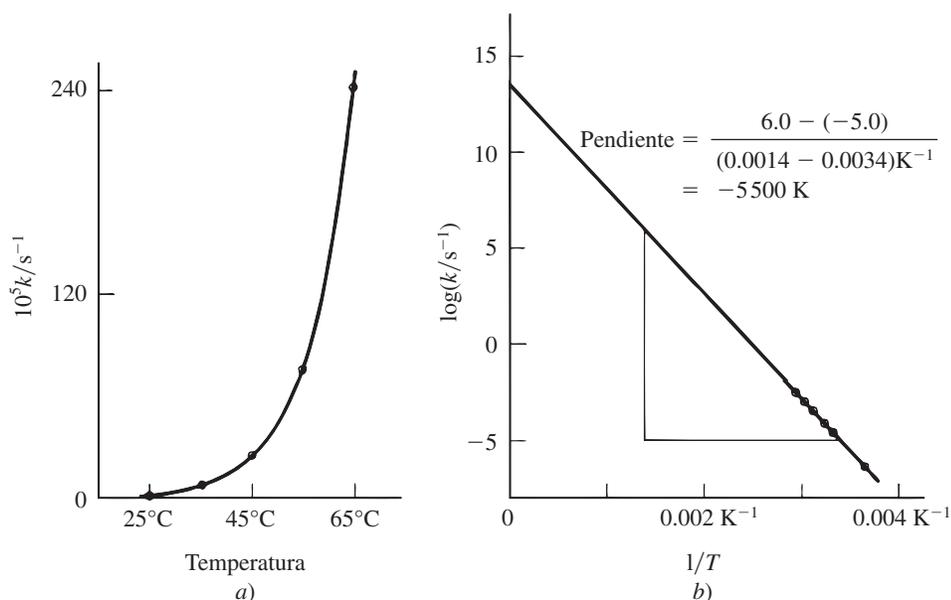
Las constantes de velocidad dependen en gran medida de la temperatura, y por lo común se incrementan con rapidez con el aumento de  $T$  (figura 16.9a). Una regla aproximada, válida para muchas reacciones en solución, es que, cerca de la temperatura ambiente,  $k$  se duplica o triplica por cada incremento de  $10^\circ\text{C}$  en  $T$ .

En 1889, Arrhenius advirtió que los datos de  $k(T)$  de muchas reacciones se ajustan a la ecuación

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (16.66)^*$$

donde  $A$  y  $E_a$  son constantes características de la reacción y  $R$  es la constante de los gases ideales.  $E_a$  es la **energía de activación de Arrhenius**, y  $A$ , el **factor pre-exponencial** o *factor A de Arrhenius*. Las unidades de  $A$  son las mismas que las de  $k$ . Las unidades de  $E_a$  son las mismas que las de  $RT$ , a saber, energía por mol;  $E_a$  suele expresarse en kJ/mol o kcal/mol. Arrhenius llegó a (16.66) con el argumento de que la dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad probablemente se asemejaría a la dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio. Por analogía con (6.36), (11.32) y la ecuación en el problema 6.21, Arrhenius escribió  $d \ln k/dT = E_a/RT^2$ , la cual se integra a (16.66) si  $E_a$  se supone independiente de  $T$ . Se toman logaritmos de (16.66) y se obtiene que

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{o} \quad \log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (16.67)$$



**Figura 16.9**

a) Constante de velocidad contra temperatura para la reacción de descomposición de primer orden en fase gaseosa  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ .  
 b) Gráfica de Arrhenius de  $\log_{10} k$  contra  $1/T$  para esta reacción. Advierta la extensa extrapolación necesaria para encontrar  $A$ .

Si se cumple la ecuación de Arrhenius, una gráfica de  $\log_{10} k$  contra  $1/T$  es una línea recta con pendiente  $-E_a/2.303R$  y ordenada al origen  $\log_{10} A$ . Esto permite encontrar  $E_a$  y  $A$ . [Hay procedimientos más exactos en la sección 7 de R. J. Cvetanovic *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83**, 50 (1979).] Un error experimental típico en  $E_a$  es 1 kcal/mol y en  $A$  es un factor de 3.

### EJEMPLO 16.8 $E_a$ y $A$ a partir de datos de $k(T)$

Con la figura 16.9 encuentre  $A$  y  $E_a$  para  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ .

La ecuación (16.67) es un poco anormal en cuanto a que sólo se puede tomar el logaritmo de un número adimensional. De acuerdo con la leyenda en el eje vertical de la figura 16.9a),  $k$  para esta reacción (de primer orden) tiene unidades de  $s^{-1}$ . Por tanto,  $A$  en (16.66) tiene unidades de  $s^{-1}$ . Si se escribe de nuevo (16.67) en la forma dimensionalmente correcta para una reacción de primer orden, se tiene  $\log_{10} (k/s^{-1}) = \log_{10} (A/s^{-1}) - E_a/2.303RT$ . La ordenada al origen de la gráfica  $\log_{10} (k/s^{-1})$  contra  $1/T$  es  $\log_{10} (A/s^{-1})$ . La figura 16.9b) da esta ordenada al origen como 13.5. Por tanto,  $\log_{10} (A/s^{-1}) = 13.5$ ,  $A/s^{-1} = 3 \times 10^{13}$ , y  $A = 3 \times 10^{13} s^{-1}$ . La pendiente en la figura 16.9b) es  $-5500 K$ , de modo que  $-5500 K = -E_a/2.303R$ , lo cual da  $E_a = 25 \text{ kcal/mol} = 105 \text{ kJ/mol}$ .

En cuanto a puntos adicionales acerca de la determinación de  $E_a$  y  $A$  a partir de datos de  $k(T)$ , véase el problema 16.72.

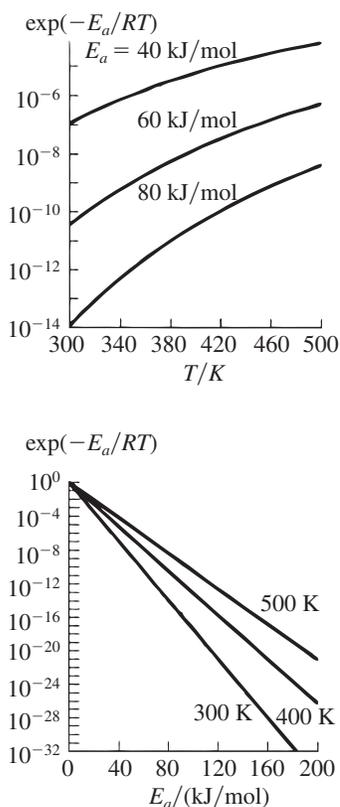
#### Ejercicio

Para la reacción  $C_2H_5I + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + I^-$  en etanol, los datos de la constante de velocidad contra  $T$  son

$10^4 k/(L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	0.503	3.68	67.1	1 190
$T/K$	289.0	305.2	332.9	363.8

Con una gráfica determine  $E_a$  y  $A$  para esta reacción. (Respuesta:  $21_6 \text{ kcal/mol}$ ,  $1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} s^{-1}$ .)

La ecuación de Arrhenius (16.66) se cumple muy bien en casi todas las reacciones homogéneas elementales y la mayoría de las reacciones complejas. Una interpretación sencilla de (16.66) es que dos moléculas que chocan requieren cierta energía cinética mínima de movimiento relativo para iniciar el rompimiento de los enlaces apropiados y permitir que se formen nuevos



**Figura 16.10**

Fración de choques con energía cinética relativa que excede a  $E_a$  graficada contra  $E_a$  y contra  $T$ . Para una energía de activación típica de  $20 \text{ kcal/mol} \approx 80 \text{ kJ/mol}$ , sólo una fracción diminuta de choques tiene energía cinética que excede a  $E_a$ . Las escalas verticales son logarítmicas.

compuestos. (Para una reacción unimolecular, se necesita cierta energía mínima para isomerizar o descomponer la molécula. La fuente de esta energía son los choques; véase la sección 16.11.) La ley de distribución de Maxwell (14.52) contiene un factor  $e^{-\varepsilon/kt}$ , y se obtiene que la fracción de los choques, en la cual la energía cinética relativa de las moléculas a lo largo de la línea de choque, excede el valor y  $\varepsilon_a$  es igual a  $e^{-\varepsilon_a/kt} = e^{-E_a/RT}$ , donde  $E_a = N_A \varepsilon_a$  es la energía cinética molecular expresada sobre una base por mol. En la figura 16.10 se grafica la fracción  $e^{-E_a/RT}$  contra  $T$  y contra  $E_a$ .

Advierta a partir de (16.66) que una baja energía de activación significa una reacción rápida, y una alta energía de activación, una reacción lenta. El rápido aumento en  $k$  cuando  $T$  se incrementa se debe sobre todo al aumento en el número de choques cuya energía excede la energía de activación.

En la ecuación de Arrhenius (16.66), tanto  $A$  como  $E_a$  son constantes. Las teorías complejas de velocidades de reacción producen una ecuación similar a (16.66), salvo que  $A$  y  $E_a$  dependen de la temperatura. Cuando  $E_a \gg RT$  (lo que sucede en la mayoría de las reacciones químicas), las dependencias de la temperatura de  $E_a$  y  $A$  suelen ser demasiado pequeñas para detectarse mediante los muy inexactos datos cinéticos disponibles, a menos que se estudien en un amplio intervalo de temperaturas.

La definición general de la **energía de activación**  $E_a$  de cualquier proceso de velocidad, aplicable si  $E_a$  varía o no con  $T$ , es

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (16.68)$$

(que se asemeja a la ecuación en el problema 6.21). Si  $E_a$  es independiente de  $T$ , la integración de (16.68) produce (16.66), donde  $A$  es también independiente de  $T$ . Ya sea que  $E_a$  dependa o no de  $T$ , el **factor pre-exponencial**  $A$  para cualquier proceso de velocidad se define, en analogía con (16.66), como

$$A \equiv k e^{E_a/RT} \quad (16.69)$$

De (16.69), se obtiene  $k = A e^{-E_a/RT}$ , una versión generalizada de (16.66), en la cual tanto  $A$  como  $E_a$  dependen de  $T$ . Se proporciona una interpretación física sencilla de  $E_a$  en (16.68) mediante el siguiente teorema. En una reacción bimolecular elemental en fase gaseosa,  $\varepsilon_a \equiv E_a/N_A$  y es igual a la energía total promedio (traslacional relativa más interna) de los pares de moléculas reactivas que producen reacción menos la energía total promedio de todos los pares de moléculas reactivas. Para las demostraciones, consulte las referencias en la sección 3.1.2 de Laidler (1987).

Las energías de activación observadas se ubican en el intervalo de 0 a  $80 \text{ kcal/mol}$  ( $330 \text{ kJ/mol}$ ) en la mayoría de las reacciones químicas elementales, y tiende a ser inferior en reacciones bimoleculares que en unimoleculares. Las descomposiciones unimoleculares de compuestos con enlaces fuertes tienen valores muy altos de  $E_a$ . Por ejemplo,  $E_a$  es  $100 \text{ kcal/mol}$  para la descomposición en fase gaseosa  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ . Se fija un límite superior de valores  $E_a$  observados mediante el hecho de que las reacciones con energías de activación extremadamente altas son demasiado lentas para observarse.

En reacciones unimoleculares,  $A$  suele ubicarse entre  $10^{12}$  y  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . En reacciones bimoleculares,  $A$  es por lo común de  $10^8$  a  $10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La recombinación de dos radicales para formar una molécula poliatómica estable no requiere de romper enlaces, y la mayoría de tales reacciones en fase gaseosa tienen energías de activación cero. Son ejemplos de ello  $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ . (Para la recombinación de átomos, véase la sección 16.12.) Con energía de activación cero, la constante de velocidad es en esencia independiente de  $T$ . Si  $R$  denota un radical libre y  $M$  una molécula de capa cerrada, entonces, para reacciones en fase gaseosa bimoleculares exotérmicas,  $E_a \approx 0$  para reacciones  $R_1 + R_2$ ,  $E_a$  suele estar en el intervalo de 0 a  $15 \text{ kcal/mol}$  para reacciones  $R + M$ , y  $E_a$  suele estar en el intervalo de 20 a  $50 \text{ kcal/mol}$  para reacciones  $M + M$ . [Los intervalos de  $E_a$  correspondientes a reacciones bimoleculares endotérmicas se encuentran a partir de la ecuación (16.71).]

**EJEMPLO 16.9**  $E_a$  a partir de  $k(T)$ 

Calcule  $E_a$  para una reacción cuya constante de velocidad a temperatura ambiente se duplica mediante un incremento de  $10^\circ\text{C}$  en  $T$ . Luego repita el cálculo para una reacción cuya constante de velocidad se triplica.

La ecuación de Arrhenius (16.66) produce

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

Se toman logaritmos y se obtiene

$$\begin{aligned} E_a &= RT_1 T_2 (\Delta T)^{-1} \ln [k(T_2)/k(T_1)] \\ &= (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})(308 \text{ K})(10 \text{ K})^{-1} \ln (2 \text{ o } 3) \\ E_a &= \begin{cases} 13 \text{ kcal/mol} = 53 \text{ kJ/mol} & \text{para duplicar} \\ 20 \text{ kcal/mol} = 84 \text{ kJ/mol} & \text{para triplicar} \end{cases} \end{aligned}$$

**Ejercicio**

Si  $E_a = 30 \text{ kcal/mol}$ , encuentre el efecto de un incremento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  en la constante de velocidad a temperatura ambiente. (*Respuesta:* La constante de velocidad se quintuplica.)

**EJEMPLO 16.10** Efecto de  $E_a$  sobre  $k$ 

Calcule el cociente a temperatura ambiente de las constantes de velocidad para dos reacciones que tienen el mismo valor de  $A$  pero valores de  $E_a$  que difieren en a)  $1 \text{ kcal/mol}$  y b)  $10 \text{ kcal/mol}$ .

La ecuación de Arrhenius (16.66) da

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{Ae^{-E_{a,1}/RT}}{Ae^{-E_{a,2}/RT}} = \exp \frac{E_{a,2} - E_{a,1}}{RT} \\ &= \exp \frac{1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ or } 10 \text{ kcal mol}^{-1}}{(1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= \begin{cases} 5.4 & \text{para el inciso (a)} \\ 2 \times 10^7 & \text{para el inciso (b)} \end{cases} \end{aligned}$$

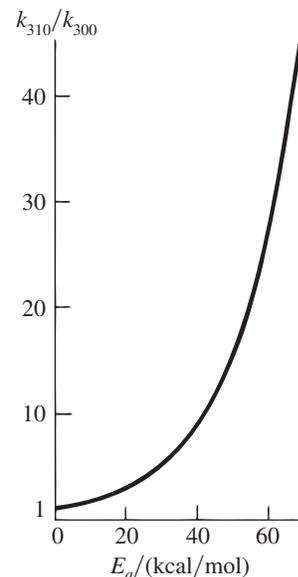
Cada disminución de  $1 \text{ kcal/mol}$  en  $E_a$  multiplica la velocidad a temperatura ambiente por 5.4.

**Ejercicio**

Si las reacciones 1 y 2 tienen  $A_1 = 5A_2$  y  $k_1 = 100k_2$  a temperatura ambiente, encuentre  $E_{a,1} - E_{a,2}$ . (*Respuesta:*  $-1.8 \text{ kcal/mol}$ .)

En la figura 16.11 se gráfica  $k_{310}/k_{300}$ , el cociente de las constantes de velocidad a 310 y 300 K, contra la energía de activación  $E_a$ , con la ecuación del ejemplo 16.9. Cuanto más grande el valor de  $E_a$ , tanto más rápido  $k$  aumenta con  $T$ , como es obvio de  $k/dT = E_a/RT^2$  [ecuación (16.68)]; véase también la figura 16.10.

Las velocidades de muchos procesos fisiológicos varían con  $T$  de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Algunos ejemplos son la velocidad de gorjeo de los grillos de árbol ( $E_a = 12 \text{ kcal/mol}$ ), la velocidad de los destellos luminosos de las luciérnagas ( $E_a = 12 \text{ kcal/mol}$ ) y la frecuencia de las ondas cerebrales alfa humanas ( $E_a = 7 \text{ kcal/mol}$ ). [Véase K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.*, **49**, 343 (1972).]

**Figura 16.11**

Cociente de constantes de velocidad a 310 K y 300 K contra energía de activación. Cuanto más grande el valor de  $E_a$ , tanto más rápido el incremento de la constante de velocidad con  $T$ .

Sean  $k_f$  y  $k_b$  las constantes de velocidad directa e inversa de una reacción elemental, y  $E_{a,f}$  y  $E_{a,b}$ , las energías de activación correspondientes. La ecuación (16.53) da  $k_f/k_b = K_c$ , donde  $K_c$  es la constante de equilibrio en la escala de concentraciones de la reacción. En consecuencia,  $\ln k_f - \ln k_b = \ln K_c$ . La diferenciación respecto de  $T$  produce

$$d \ln k_f/dT - d \ln k_b/dT = d \ln K_c/dT \quad (16.70)$$

La ecuación (16.68) resulta en  $d \ln k_f/dT = E_{a,f}/RT^2$  y  $d \ln k_b/dT = E_{a,b}/RT^2$ . El resultado del problema 6.21 da  $d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$  para una reacción de gas ideal, donde  $\Delta U^\circ$  es el cambio en la energía interna molar en condiciones normales para la reacción y se relaciona con  $\Delta H^\circ$  mediante (5.10). En consecuencia, para una reacción elemental de gas ideal, la ecuación (16.70) se transforma en

$$E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^\circ \quad \text{reacción elemental} \quad (16.71)$$

La figura 16.12 ilustra la ecuación (16.71) para valores positivos y negativos de  $\Delta U^\circ$ .

En el caso de reacciones en solución, las cosas son un poco más complicadas. La  $K_c$  en (16.70) es  $K_{c,\text{cin}}$  e incluye la concentración del solvente A elevada a su coeficiente estequiométrico  $\nu_A$  (recuerde el análisis al final de la sección 16.5). A partir de la relación  $K_{c,\text{cin}} = K_{c,\text{td}}[A]^{\nu_A}$  y de la ecuación en el problema 11.41c, se obtiene para una reacción en solución que  $\partial \ln K_{c,\text{kin}}/\partial T = \Delta H^\circ/RT^2 - \alpha_A \sum_i \nu_i$ , donde  $\alpha_A$  es la expansividad térmica del solvente y la suma abarca todas las especies. El término  $\alpha_A \sum_i \nu_i$  es por lo general muy pequeño en comparación con  $\Delta H^\circ/RT^2$ . Además,  $\Delta H^\circ$  (que es el cambio en los valores de entalpía en condiciones normales mediante la escala de molalidad para solutos) y difiere de manera insignificante de  $\Delta U^\circ$  para una reacción en fase condensada. Por consiguiente, se puede tomar  $d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$  para reacciones en solución, sin un error significativo. (Con la intención de ignorar la dependencia de la presión de las constantes de velocidad, se toma  $K_c$  para que dependa sólo de  $T$ .) Así, la ecuación (16.71) se cumple bien en reacciones elementales en solución.

Considere ahora la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad  $k$  de una reacción total compuesta de varias etapas elementales. Si es válida la aproximación de etapa limitante de velocidad,  $k$  tendrá por lo común la forma  $k_1 k_2 / k_{-1}$ , donde  $k_1$  y  $k_{-1}$  son las constantes directa e inversa de la etapa de equilibrio que precede a la etapa 2 determinante de velocidad. (Véase el ejemplo 16.4, sección 16.6.) Con la ecuación de Arrhenius, se tiene

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT}}{A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2})/RT}$$

Por tanto, al escribir  $k$  en la forma  $k = A e^{-E_a/RT}$ , se obtiene para la energía de activación total  $E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}$ .

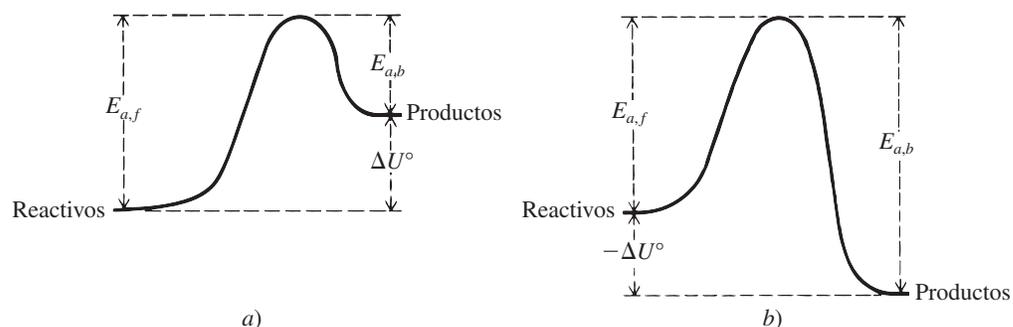
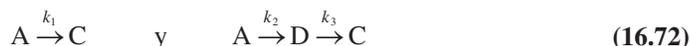


Figura 16.12

Relación entre energías de activación directa e inversa y  $\Delta U^\circ$  para una reacción elemental.

Si una reacción ocurre por medio de dos mecanismos que compiten, la constante de velocidad total no necesita obedecer la ecuación de Arrhenius. Por ejemplo, suponga que la reacción  $A \rightarrow C$  se da mediante los mecanismos



donde la primera etapa ( $A \rightarrow D$ ) del segundo mecanismo es la determinante de velocidad para ese mecanismo. Entonces  $r = -d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$ , y la constante de ve-

locidad global es  $k = k_1 + k_2 = A_1 e^{-E_{a1}/RT} + A_2 e^{-E_{a2}/RT}$ , la cual no tiene la forma de Arrhenius (16.66).

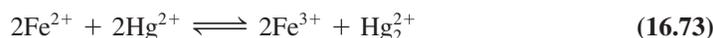
Cuando se dispone de datos de constante de velocidad exactos sobre un amplio intervalo de  $T$ , una ecuación de tres parámetros por lo general da un mejor ajuste que la ecuación de Arrhenius de dos parámetros.

## 16.9 RELACIÓN ENTRE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES COMPLEJAS

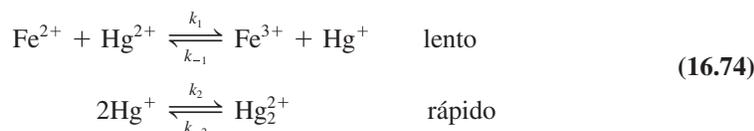
Para una reacción elemental,  $K_c$  es igual a  $k_f/k_b$  [ecuación (16.53)]. En una reacción compleja consistente en varias etapas elementales, no necesita cumplirse esta relación simple. Es complicado un análisis completo de la relación entre  $k_d$ ,  $k_i$  y  $K_c$  [véase R. K. Boyd, *Chem. Rev.*, **77**, 93 (1977)], por lo que el tratamiento de esta sección se restringe a reacciones donde la aproximación de la etapa limitante de velocidad es válida y el sistema es ideal.

Considere que la reacción global es  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ . Cuando se cumple la aproximación de la etapa limitante de velocidad, las velocidades de reacción directa e inversa tendrán las formas  $r_f = k_f[A]^{\alpha_f}[B]^{\beta_f}[C]^{\gamma_f}[D]^{\delta_f}$  y  $r_b = k_b[A]^{\alpha_b}[B]^{\beta_b}[C]^{\gamma_b}[D]^{\delta_b}$ . Tanto los reactivos como los productos pueden presentarse en la ley de velocidad directa, como se muestra mediante el ejemplo (16.63).  $r_f$  es la velocidad observada cuando las concentraciones de productos son mucho menores que las de reactivos;  $r_i$  es la velocidad cuando las concentraciones de reactivos son mucho menores que las de productos.

Antes de presentar la relación general entre  $k_f$ ,  $k_b$  y  $K_c$ , se considerará un ejemplo específico. La reacción



en  $\text{HClO}_4(ac)$  tiene la ley de velocidad directa  $r_f = k_f[\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}_2^{2+}]$ . Un mecanismo plausible compatible con esta ley de velocidad es



donde la etapa 1 es la limitante de velocidad. Entonces

$$r_f \equiv \frac{1}{2} d[\text{Fe}^{3+}]/dt = \frac{1}{2} k_1 [\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}_2^{2+}] = k_f [\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}_2^{2+}] \quad (16.75)$$

El factor  $\frac{1}{2}$  ocurre debido a que el coeficiente estequiométrico de  $\text{Fe}^{3+}$  es 2 en la reacción global (16.73); véase la definición (16.4) de  $r$ . Como se está examinando la velocidad directa con producto  $\text{Fe}^{3+}$  presente sólo en pequeñas cantidades, no se incluye la reacción inversa de la etapa 1 limitante de velocidad; véase el análisis en la sección 16.6. De igual modo, al considerar la reacción inversa más adelante sólo se considera el inverso de la etapa 1 con constante de velocidad  $k_{-1}$ .

Para la inversa de la reacción (16.73), el mecanismo es el inverso de (16.74), es decir, el equilibrio rápido  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+$  seguido por la etapa limitante de velocidad  $\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$  con constante de velocidad  $k_{-1}$ . La velocidad de la reacción inversa es  $r_i = \frac{1}{2} d[\text{Fe}^{2+}]/dt = \frac{1}{2} k_{-1} [\text{Fe}^{3+}][\text{Hg}^+]$ . A partir de la etapa de equilibrio se obtiene la relación  $[\text{Hg}^+] = (k_{-2}/k_2)^{1/2} [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$ . Por tanto,

$$r_i = \frac{1}{2} k_{-1} (k_{-2}/k_2)^{1/2} [\text{Fe}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} = k_i [\text{Fe}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} \quad (16.76)$$

En equilibrio,  $r_f = r_b$ , y (16.75) y (16.76) dan

$$\frac{k_f}{k_i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}([\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}})^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}} = K_c^{1/2}$$

donde  $K_c$  es la constante de equilibrio para (16.73).

En 1957, Horiuti probó que, para una reacción con etapa limitante de velocidad,

$$k_f/k_i = K_c^{1/s_{\text{rds}}} \quad (16.77)$$

donde  $s_{\text{rds}}$  es el número estequiométrico (sección 16.1) de la etapa limitante de velocidad. Para la reacción (16.73), la etapa limitante de velocidad es la etapa 1 de (16.74). La etapa 1 debe ocurrir dos veces por cada ocurrencia de (16.73), pues la etapa 1 consume un ion  $\text{Fe}^{2+}$  y la reacción global (16.73) consume dos iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Así,  $s_{\text{rds}} = 2$  para el mecanismo (16.74) y la reacción global (16.73); la ecuación (16.77) se convierte en  $k_f/k_b = K_c^{1/2}$ , como se encontró antes. Sólo cuando  $s_{\text{rds}} = 1$  es  $K_c = k_f/k_b$ . Para una demostración de (16.77), véase J. Horiuti y T. Nakamura, *Adv. Catal.*, **17**, **1** (1967).

En el problema 16.77 se da la relación entre la constante de equilibrio para la reacción global y las constantes de velocidad de las etapas elementales del mecanismo (válidas ya sea que se aplique o no la aproximación de la etapa determinante de velocidad).

## 16.10 LA LEY DE VELOCIDAD EN SISTEMAS NO IDEALES

En una reacción elemental en un sistema *ideal*, las velocidades de las reacciones directa e inversa contienen las concentraciones de las especies reactivas, así como la constante de equilibrio  $K_c$ . En un sistema *no ideal*, la constante de equilibrio para la reacción elemental  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  es  $K^\circ = (a_{\text{C,eq}})^c (a_{\text{D,eq}})^d / (a_{\text{A,eq}})^a (a_{\text{B,eq}})^b$  [ecuación (11.6)], donde  $a_{\text{A,eq}}$  es la actividad de A en el equilibrio. Por tanto, parece razonable que las leyes de velocidad para una reacción elemental en un sistema no ideal serían

$$r_f \stackrel{?}{=} k_f a_A^a a_B^b \quad \text{y} \quad r_i \stackrel{?}{=} k_b a_C^c a_D^d \quad (16.78)$$

Al establecer  $r_f = r_b$  en el equilibrio y con (16.78), se obtiene  $K^\circ = k_f/k_b$ .

En la década de 1920 se creía en general que (16.78) era correcta. Sin embargo, suponga que en vez de (16.78) se escribe

$$r_f = k_f Y a_A^a a_B^b \quad \text{y} \quad r_b = k_i Y a_C^c a_D^d \quad \text{reacción elem.} \quad (16.79)$$

donde  $Y$  es alguna función no especificada de  $T$ ,  $P$  y las concentraciones. Entonces, en el equilibrio,  $r_f = r_b$  y (16.79) lleva también a  $K^\circ = k_f/k_b$ , pues  $Y$  se cancela. De hecho, los datos cinéticos de reacciones iónicas en solución acuosa muestran con claridad que (16.78) es *incorrecta* y que la forma correcta de la ley de velocidad es (16.79).

Así, en una solución no ideal, la ley de velocidad para la reacción elemental  $aA + bB \rightarrow$  productos es

$$r = k^\infty Y (\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b \equiv k_{\text{ap}} [A]^a [B]^b \quad \text{reacción elem.} \quad (16.80)$$

donde las  $\gamma$  son los coeficientes de actividad en la escala de concentraciones,  $Y$  es un parámetro que depende de  $T$ ,  $P$  y las concentraciones, y la constante de velocidad aparente está definida por  $k_{\text{ap}} \equiv k^\infty Y (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b$ . La razón del superíndice  $\infty$  en  $k$  se verá más adelante. En el límite de una solución diluida infinitamente se alcanza el comportamiento ideal y  $r$  debe ser igual a  $k^\infty [A]^a [B]^b$ , como se vio en la sección 16.5. Como las  $\gamma$  se vuelven 1 a dilución infinita,  $Y$  en (16.80) debe tender a 1 en el límite de dilución infinita. Por tanto, la verdadera constante de velocidad  $k^\infty$  se determina al medir  $k_{\text{ap}}$  como función de la concentración y extrapolar a dilución infinita. Una vez que se conoce  $k^\infty$  es posible calcular  $Y$  para cualquier composición de solución a partir de  $Y = k_{\text{ap}} / k^\infty (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b$ .

La exactitud de los datos de velocidad suele ser demasiado baja para detectar desviaciones de lo idealidad salvo en reacciones iónicas.

## 16.11 REACCIONES UNIMOLECULARES

La mayoría de las reacciones elementales son bimoleculares ( $A + B \rightarrow$  productos) o unimoleculares ( $A \rightarrow$  productos). Las reacciones unimoleculares son *isomerizaciones*, por ejemplo,  $\text{CHCl}=\text{CHCl} \rightarrow \text{trans-CHCl}=\text{CHCl}$ , o *descomposiciones*, por ejemplo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HI}$ . Es fácil entender cómo ocurre una reacción elemental bimolecular: las moléculas

las A y B chocan y, si su energía cinética relativa excede la energía de activación, el choque provoca el rompimiento de los enlaces y la formación de nuevos enlaces. Pero, ¿qué sucede en una reacción unimolecular? ¿Por qué debe una molécula romperse o isomerizarse de manera espontánea? Parece razonable que una molécula A adquiera la energía de activación necesaria mediante el choque con otra molécula. Sin embargo, la activación por choque parece implicar cinética de segundo orden, en contraste con la cinética de primer orden observada de las reacciones unimoleculares. La respuesta a este problema la dio Lindemann en 1922.

Lindemann propuso el siguiente mecanismo detallado para explicar la reacción unimolecular  $A \rightarrow B + C$ .



En este esquema,  $A^*$  es una molécula que tiene suficiente energía vibratoria para descomponerse o isomerizarse (su energía vibratoria excede la energía de activación para la reacción  $A \rightarrow$  productos).  $A^*$  se denomina una molécula *energizada*. [La especie  $A^*$  no es un complejo activado, sino simplemente una molécula A en un alto nivel de energía vibratoria.] La especie energizada  $A^*$  se produce por el choque de A con una molécula M (etapa 1). En este choque, la energía cinética de M se transfiere como energía vibracional de A. Cualquier molécula M puede excitar a A a un nivel vibratoria superior. Así, M puede ser otra molécula A, una molécula de producto o una molécula de una especie presente en el gas o solución pero que no aparece en la reacción unimolecular global  $A \rightarrow$  productos. Una vez producida  $A^*$ , a) se desenergiza de regreso a A mediante un choque en el cual la energía vibracional de  $A^*$  se transfiere como energía cinética de una molécula M (paso -1) o b) se transforma en los productos B + C y tiene energía vibratoria extra que rompe el (los) enlace(s) químicos apropiados para provocar la descomposición o isomerización (etapa 2).

La velocidad de reacción es  $r = d[B]/dt = k_2[A^*]$ . Al aplicar la aproximación del estado estable a la especie reactiva  $A^*$ , se tiene

$$\begin{aligned} d[A^*]/dt = 0 &= k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \\ [A^*] &= \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \end{aligned}$$

Se sustituye en  $r = k_2[A^*]$ , y se obtiene

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (16.82)$$

La ley de velocidad (16.82) no tiene orden definido.

Hay dos casos límite para (16.82). Si  $k_{-1}[M] \gg k_2$ , el término  $k_2$  en el denominador puede omitirse para obtener

$$r = (k_1 k_2 / k_{-1}) [A] \quad \text{para } k_{-1}[M] \gg k_2 \quad (16.83)$$

Si  $k_2 \gg k_{-1}[M]$ , el término  $k_{-1}[M]$  se omite y

$$r = k_1 [A][M] \quad \text{para } k_2 \gg k_{-1}[M] \quad (16.84)$$

En reacciones en fase gaseosa, la ecuación (16.83) se denomina el límite de alta presión, pues, en presiones elevadas, la concentración  $[M]$  es grande y  $k_{-1}[M]$  es mucho mayor que  $k_2$ . La ecuación (16.84) es el límite de baja presión.

La ley de velocidad de alta presión (16.83) es de primer orden. La ley de velocidad de baja presión (16.84) es de segundo orden, pero es más sutil de lo que parece. La concentración  $[M]$  es la concentración total de todas las especies presentes. Si la reacción total es una isomerización,  $A \rightarrow B$ , la concentración total  $[M]$  permanece constante conforme avanza la reacción y se observa cinética de pseudo primer orden. Si la reacción total es una descomposición,  $A \rightarrow B + C$ , entonces  $[M]$  aumenta conforme avanza la reacción. Sin embargo, los productos de descomposición B y C son por lo general menos eficientes (es decir, tienen valores menores de  $k_1$ ) que

A al energizar A (véase el problema 16.80), y esto compensa de manera aproximada el aumento en  $[M]$ . Así,  $k_1[M]$  permanece aproximadamente constante durante la reacción, y de nuevo se tiene cinética de pseudo primer orden.

En el límite de alta presión donde  $k_{-1}[M] \gg k_2$ , la velocidad  $k_{-1}[A^*][M]$  de la reacción de desenergización  $A^* + M \rightarrow A + M$  es mucho mayor que la velocidad  $k_2[A^*]$  de  $A^* \rightarrow B + C$ , y las pasos 1 y  $-1$  están esencialmente en equilibrio. La etapa 2 unimolecular es entonces controlante de velocidad, y se obtiene cinética de primer orden [ecuación (16.83) en el límite de baja presión  $k_{-1}[M] \ll k_2$ , la reacción  $A^* \rightarrow B + C$  es mucho más rápida que la reacción de desenergización, la etapa limitante de velocidad es la reacción de energización bimolecular  $A + M \rightarrow A^* + M$  (que es más o menos lenta debido a los bajos valores de  $[M]$  y  $[A]$ ) y se obtiene cinética de segundo orden [ecuación (16.84)].

Una idea clave en el mecanismo de Lindemann es el retraso entre la energización de A a  $A^*$  y la descomposición de  $A^*$  en productos. Este retraso permite que  $A^*$  se desenergice de vuelta a A, y el equilibrio cercano de los pasos 1 y  $-1$  produce cinética de primer orden. En el límite de tiempo de vida cero de  $A^*$ , la reacción se convertiría en  $A + M \rightarrow B (+ C)$  y sería de segundo orden. Advierta también que, en el límite  $k_2 \rightarrow \infty$ , la ecuación (16.82) produce cinética de segundo orden. La especie excitada vibracionalmente  $A^*$  tiene un tiempo de vida distinto de cero porque la molécula tiene varios enlaces, y se requiere tiempo para que la energía vibratoria se concentre en el enlace particular que rompe en la reacción  $A \rightarrow$  productos. Se concluye que una molécula con sólo un enlace (por ejemplo,  $I_2$ ) no puede descomponerse mediante una reacción unimolecular (véase también la sección 16.12).

La constante de velocidad unimolecular experimental  $k_{\text{uni}}$  se define mediante  $r = k_{\text{uni}}[A]$ , donde  $r$  es la velocidad observada. La ecuación (16.82) produce

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 / [M]} \quad (16.85)$$

El límite de alta presión de  $k_{\text{uni}}$  es  $\lim_{P \rightarrow \infty} k_{\text{uni}} \equiv k_{\text{uni}, P=\infty} = k_1 k_2 / k_{-1}$ . Cuando se disminuye la presión inicial  $P_0$  en una medición, se reduce  $k_{\text{uni}}$ , pues disminuye  $[M]$ . En presiones iniciales muy bajas,  $k_{\text{uni}}$  es igual a  $k_1[M]$  y  $k_{\text{uni}}$  disminuye linealmente con  $P_0$  decreciente. Esta reducción predicha de  $k_{\text{uni}}$  con  $P_0$  decreciente se confirma experimentalmente en reacciones unimoleculares en fase gaseosa al medir la velocidad inicial  $r_0$  como función de la presión inicial  $P_0$  del gas. La figura 16.13 muestra un resultado típico. Una reducción significativa de  $k_{\text{uni}}$  a partir de su valor de alta presión suele empezar en el intervalo de 10 a 200 torr.

La expresión de Lindemann (16.85) da  $1/k_{\text{uni}} = k_{-1}/k_1 k_2 + 1/k_1[M]$ , la cual predice que una gráfica de  $1/k_{\text{uni}}$  contra  $1/P_0$  será lineal. En la figura 16.14 se grafica  $1/k_{\text{uni}}$  contra  $1/P_0$  para  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  a  $230^\circ\text{C}$ . La gráfica muestra la no linealidad sustancial. Esto se debe a que el esquema de Lindemann simplifica en exceso las cosas al tomar  $k_2$  como constante para todas las moléculas  $A^*$ , en tanto que, en la realidad, cuanto mayor sea la energía vibratoria de  $A^*$ , tanto mayor será la probabilidad de que se isomericice o descomponga.

El mecanismo de Lindemann se aplica también a reacciones en soluciones líquidas. Sin embargo, en soluciones, no es posible observar una reducción de  $k_{\text{uni}}$  porque la presencia del solvente mantiene  $[M]$  alta. Así, la ley de velocidad es (16.83) en solución.

Los pasos 1 y  $-1$  del mecanismo de Lindemann (16.81) no son reacciones químicas elementales (pues no se forman nuevos compuestos), sino reacciones físicas elementales en las cuales se transfiere energía. Tales procesos de transferencia de energía ocurren de manera continua en cualquier sistema. Las razones para considerar los pasos 1 y  $-1$  además de la reacción química elemental unimolecular de la etapa 2 son *a*) explicar cómo la activación de choques produce cinética de primer orden y *b*) tratar con la reducción de las constantes de velocidad unimoleculares en fase gaseosa con  $P$  baja. A menos que se trabaje con un sistema en fase gaseosa en el rango de  $P$  baja, no es necesario considerar de manera explícita los pasos 1 y  $-1$ , y una reacción unimolecular se escribe tan sólo como  $A \rightarrow$  productos.

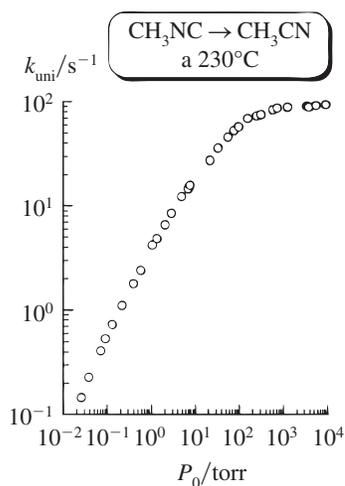


Figura 16.13

Constante de velocidad observada para la reacción unimolecular en fase gaseosa  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  a  $230^\circ\text{C}$  como función de la presión inicial  $P_0$ . Las escalas son logarítmicas.

## 16.12 REACIONES TRIMOLECULARES

Las reacciones trimoleculares (elementales) son raras. Los mejores ejemplos de reacciones trimoleculares en fase gaseosa son las recombinaciones de dos átomos para formar una molécula

diatómica. La energía liberada en la formación de un enlace químico se vuelve energía vibratoria de la molécula diatómica, y, a menos que un tercer cuerpo esté presente para llevarse esta energía, la molécula se disociará de vuelta a los átomos durante su primera vibración. Así, la recombinación de dos átomos I ocurre como la etapa elemental individual



donde M puede ser cualquier átomo o molécula. La ley de velocidad observada es  $r = k[I]^2[M]$ . Una reacción como  $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$  no requiere un tercer cuerpo, pues la energía vibratoria adicional alcanzada en la formación de la molécula  $C_2H_6$  se distribuye entre las vibraciones de varios enlaces y ninguna vibración de enlace necesita ser lo bastante energética para romper este enlace. Se conocen unos cuantos casos especiales en los cuales la recombinación de átomos ocurre en ausencia de un tercer cuerpo, donde la energía de exceso se retira por la emisión de luz desde un estado excitado de la molécula.

La constante de velocidad para (16.86) se mide como función de  $T$  en experimentos de fotólisis de destello (sección 16.14). Como no se rompe ningún enlace en (16.86), se esperaría tener energía de activación cero. En realidad, la constante de velocidad *disminuye* con  $T$  creciente, lo que indica una  $E_a$  negativa [véase la ecuación (16.68)]. Al incrementar la temperatura aumenta la tasa de choques trimoleculares. Sin embargo, cuando se incrementa la energía de un choque trimolecular, disminuye la probabilidad de que en un choque dado  $I + I + M$  resulte una transferencia de energía a M acompañada por la formación de  $I_2$ . La energía de activación para la recombinación de átomos ( $A + B + M \rightarrow AB + M$ ) es por lo común de 0 a  $-4$  kcal/mol (0 a  $-17$  kJ/mol).

La descomposición de  $I_2$  (o cualquier molécula diatómica) debe ocurrir mediante la inversa de (16.86) (véase la sección 16.6). Así, la molécula diatómica AB se descompone mediante la reacción bimolecular  $AB + M \rightarrow A + B + M$ , donde los átomos A y B pueden ser los mismos (como en el  $I_2$ ) o diferentes (como en el HCl). Como  $E_a$  para (16.86) es un poco negativa, la ecuación (16.71) muestra que  $E_a$  para la descomposición de una molécula diatómica es un poco menor que  $\Delta U^\circ$  para la descomposición. En la descomposición de una molécula poliatómica en dos radicales,  $E_a$  es igual a  $\Delta U^\circ$  porque  $E_a$  para la recombinación es cero (como se observó en la sección 16.8).

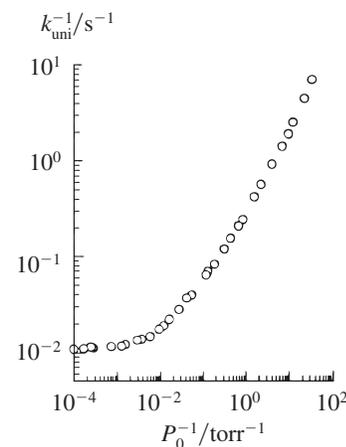
Una reacción de recombinación para producir una molécula triatómica requiere a menudo un tercer cuerpo M que se lleve energía. Una molécula triatómica sólo tiene dos enlaces, y la energía vibratoria adicional producida por la recombinación puede concentrarse con rapidez en un enlace y disociar la molécula a menos que esté presente un tercer cuerpo. Por ejemplo, la recombinación de  $O_2$  y O es  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ . La inversa de esta reacción elemental muestra que  $O_3$  se descompone mediante una etapa bimolecular (véase el problema 16.53). Las moléculas con varios enlaces se descomponen mediante una reacción unimolecular y no requieren un tercer cuerpo cuando se forman en una reacción de recombinación.

Las reacciones en fase gaseosa de NO con  $Cl_2$ ,  $Br_2$  y  $O_2$  son cinéticamente de tercer orden. Algunos creen que el mecanismo es una etapa trimolecular elemental individual (por ejemplo,  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ), pero otros consideran que el mecanismo corresponde a etapas bimoleculares, como en (16.60) o (16.61). Un artículo de revisión advirtió que “una mayoría de investigadores en los años recientes prefiere [uno de] los mecanismos de dos etapas” (16.60) o (16.61) [H. Tsukahara *et al.*, *Nitric Oxide-Biol. Ch.*, **3**, 191 (1999)]. La molécula de NO tiene un papel fisiológico principal en vertebrados, al actuar para dilatar los vasos sanguíneos y efectuar muchas otras funciones.

En soluciones, las reacciones trimoleculares (elementales) también son poco comunes.

## 16.13 REACCIONES EN CADENA Y POLIMERIZACIONES DE RADICALES LIBRES

Una **reacción en cadena** contiene una serie de etapas en las cuales se consume un reactivo intermediario, los reactivos se convierten en productos y el intermediario se regenera. La regeneración del intermediario permite que este ciclo se repita una y otra vez. Así, una pequeña cantidad de intermediario genera una gran cantidad de producto. *En su mayoría, las combus-*



**Figura 16.14**

Gráfica de  $1/k$  contra  $1/P_0$  para  $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$  a  $230^\circ C$ .

ciones, explosiones y polimerizaciones por adición son reacciones en cadena y suelen implicar radicales libres como intermediarios.

Una de las reacciones en cadena mejor entendida es la que ocurre entre  $H_2$  y  $Br_2$ . La estequiometría global es  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ . La ley de velocidad observada para esta reacción en fase gaseosa en el intervalo de 500 a 1 500 K es

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + j[HBr]/[Br_2]} \quad (16.87)$$

donde  $k$  y  $j$  son constantes. Como el coeficiente estequiométrico es 2 para HBr, se incluye un factor  $\frac{1}{2}$  en (16.87) [véase la ecuación (16.4)]. La constante  $j$  tiene sólo una dependencia muy ligera de la temperatura y es igual a 0.12. Como un aumento en  $[HBr]$  disminuye  $r$  en (16.87), se dice que el producto HBr *inhibe* la reacción.

La dependencia de la potencia  $\frac{1}{2}$  de  $r$  en  $[Br_2]$  sugiere que el mecanismo implica dividir una molécula de  $Br_2$  (recuerde la regla 3 en la sección 16.6). El  $Br_2$  sólo se divide en dos átomos de Br. Es posible entonces que un átomo de Br reaccione con  $H_2$  para producir HBr y H. Cada átomo de H producido reacciona entonces con  $Br_2$  para producir HBr y Br, lo que regenera el intermediario reactivo Br. Se cree entonces que el mecanismo de la reacción es

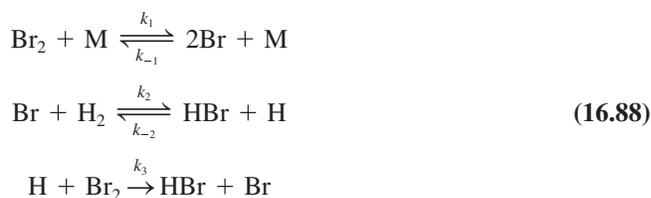


Figura 16.15

Esquema para la reacción en cadena en fase gaseosa  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ .

En el paso 1, una molécula de  $Br_2$  choca con cualquier especie M, con lo que gana la energía para disociarse en dos átomos Br. El paso  $-1$  es el proceso inverso, en el cual dos átomos de Br se recombinan para formar  $Br_2$ , y es necesario el tercer cuerpo M para llevarse parte de la energía de enlace liberada (véase la sección 16.12). El paso 1 es la **etapa de iniciación**, pues genera el radical reactivo que lleva la cadena Br. El paso  $-1$  es la **etapa de terminación** (o *rompimiento de cadena*), pues remueve al Br.

Las etapas 2 y 3 forman una cadena que consume Br, convierte  $H_2$  y  $Br_2$  en HBr y regenera Br (figura 16.15). Las etapas 2 y 3 son **etapas de propagación**. El paso  $-2$  ( $HBr + H \rightarrow Br + H_2$ ) es una **etapa de inhibición**, pues destruye el producto HBr y por tanto disminuye  $r$ . Advierta de los pasos  $-2$  y 3 que HBr y  $Br_2$  compiten por átomos de H. Esta competencia lleva al término  $j[HBr]/[Br_2]$  en el denominador de  $r$ . Por cada átomo de Br producido por medio de la etapa 1, se obtienen muchas repeticiones de las etapas 2 y 3 (se verá más adelante que  $k_1 \ll k_2$  y  $k_1 \ll k_3$ ). Los intermediarios reactivos H y Br que ocurren en las etapas de propagación de cadena se denominan **portadores de cadena**. Al agregar las etapas 2 y 3, se obtiene  $Br + H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr + Br$ , lo cual concuerda con la estequiometría global  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ . Otras etapas posibles (por ejemplo, la inversa de la reacción 3) son demasiado lentas para contribuir al mecanismo; véase el problema 16.83.

El mecanismo (16.88) produce la velocidad de formación de producto como

$$d[HBr]/dt = r_2 - r_{-2} + r_3 = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \quad (16.89)$$

donde  $r_2$ ,  $r_{-2}$  y  $r_3$  son los pasos 2,  $-2$  y 3. La ecuación (16.89) contiene las concentraciones de los radicales libres intermediarios H y Br. Al aplicar la aproximación del estado estable a estos reactivos intermediarios se obtiene

$$d[\text{H}]/dt = 0 = r_2 - r_{-2} - r_3 \quad (16.90)$$

$$d[\text{Br}]/dt = 0 = 2r_1 - 2r_{-1} - r_2 + r_{-2} + r_3 \quad (16.91)$$

Los factores de 2 están presentes debido a que la ecuación (16.4) produce  $r_1 = \frac{1}{2}(d[\text{Br}]/dt)_1$  para el paso 1 y, de igual modo, para el paso  $-1$ . La suma de (16.90) y (16.91) da  $0 = 2r_1 - 2r_{-1}$ . Así,

$$\begin{aligned} r_1 &= r_{-1} \\ k_1[\text{Br}_2][\text{M}] &= k_{-1}[\text{Br}]^2[\text{M}] \\ [\text{Br}] &= (k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2} \end{aligned} \quad (16.92)$$

La ecuación  $r_1 = r_{-1}$  establece que la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación. Esto es una consecuencia de la aproximación del estado estable. Para determinar  $[\text{H}]$ , se usa (16.90), la cual da

$$0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$$

Se sustituye (16.92) para  $[\text{Br}]$  en esta ecuación y se despeja  $[\text{H}]$ , para obtener

$$[\text{H}] = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{-1/2}}{k_3 + k_{-2}[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (16.93)$$

Al sustituir (16.93) y (16.92) en (16.89), se encuentra  $d[\text{HBr}]/dt$  como función de  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{Br}_2]$  y  $[\text{HBr}]$ . Para evitar el álgebra implicada, se advierte de (16.90) que  $r_2 = r_{-2} + r_3$ . La sustitución de esta expresión en (16.89) da  $d[\text{HBr}]/dt = 2r_3 = 2k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$ . La sustitución de (16.93) para  $[\text{H}]$  produce el resultado deseado:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (16.94)$$

lo cual concuerda con la forma observada de la ley de velocidad, ecuación (16.87). Se tiene

$$k = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} \quad \text{y} \quad j = k_{-2}/k_3 \quad (16.95)$$

Es posible estimar las energías de activación de los pasos en este mecanismo. La reacción de recombinación trimolecular, paso  $-1$ , debe tener una  $E_a$  en esencia cero o incluso un poco negativa (véase la sección 16.12); así, se toma  $E_{a,-1} \approx 0$ . Para el paso 1, los datos termodinámicos producen  $\Delta U^\circ = 45$  kcal/mol, y la ecuación (16.71) da por tanto  $E_{a,1} \approx 45$  kcal/mol. El cociente  $k_1/k_{-1}$  en (16.95) es la constante de equilibrio  $K_{c,1}$  de la reacción elemental  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$  y  $K_{c,1}(T)$  se determina a partir de datos termodinámicos. La constante de velocidad  $k$  en (16.87) se conoce como función de  $T$  a partir de la medición de  $r$  en diferentes temperaturas. La primera ecuación en (16.95) permite entonces encontrar la constante de velocidad elemental  $k_2$  como función de  $T$ . El uso de (16.68) produce entonces la energía de activación para el paso 2. El resultado es  $E_{a,2} = 18$  kcal/mol. Los datos termodinámicos dan  $\Delta U^\circ$  para la reacción 2 como 17 kcal/mol; la ecuación (16.71) da entonces  $E_{a,-2} = 1$  kcal/mol. Para la constante  $j$ , se tiene de (16.95) y (16.66):

$$j = k_{-2}/k_3 = (A_{-2}/A_3)e^{(E_{a,3}-E_{a,-2})/RT}$$

Como se observa que  $j$  es en esencia independiente de  $T$ , se debe tener  $E_{a,3} \approx E_{a,-2} = 1$  kcal/mol. Advierta que  $E_{a,1}$  (45 kcal/mol) es mucho mayor que  $E_{a,2}$  (18 kcal/mol) y  $E_{a,3}$  (1 kcal/mol).

En el mecanismo (16.88), la reacción en cadena se inicia *térmicamente* al calentar la mezcla de la reacción a una temperatura en la cual algunos de los choques  $\text{Br}_2\text{-M}$  tengan suficiente energía cinética relativa para disociar  $\text{Br}_2$  respecto del  $\text{Br}$  portador de cadena. La reacción en cadena  $\text{H}_2\text{-Br}_2$  también se inicia *fotocquímicamente* (en temperaturas inferiores que las requeridas para la reacción térmica) mediante absorción de luz, lo cual disocia  $\text{Br}_2$  en  $2\text{Br}$ . Otra forma más de iniciar una reacción en cadena es mediante la adición de una sustancia (denominada **iniciador**) que reacciona para producir portadores de cadena. Por ejemplo, el vapor de  $\text{Na}$  agregado a una mezcla de  $\text{H}_2\text{-Br}_2$  reacciona con  $\text{Br}_2$  para dar el portador de cadena  $\text{Br}$ :  $\text{Na} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{NaBr} + \text{Br}$ .

Como cada átomo o molécula de portador de cadena produce muchas moléculas de producto, una pequeña cantidad de cualquier sustancia que destruya portadores de cadena retarda (o *inhibe*) de manera considerable una reacción en cadena. Por ejemplo, NO se combina con el radical portador de cadena CH<sub>3</sub> para dar CH<sub>3</sub>NO. O<sub>2</sub> es un inhibidor en la reacción en cadena H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>, pues se combina con los átomos de Cl para producir ClO<sub>2</sub>. La vitamina E inhibe la peroxidación de reacción en cadena de lípidos (grasas) en organismos al reaccionar con el radical ROO.

Cada uno de los pasos 2 y 3 en la cadena de la reacción H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> consume un portador de cadena y produce un portador de cadena. En ciertas reacciones en cadena, la cadena produce más portadores de cadena que los que consume. Esto es una **reacción en cadena ramificada**. En este último tipo de reacción, su velocidad puede aumentar con rapidez conforme se lleva a cabo, y este aumento quizá provoque una explosión. De manera obvia, la aproximación del estado estable no se aplica en una situación de este tipo. Una de las reacciones en cadena ramificada más estudiadas es la combustión del hidrógeno: 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O. Las etapas de la ramificación en cadena incluyen H + O<sub>2</sub> → OH + O y O + H<sub>2</sub> → OH + H. Cada una de estas reacciones produce dos transportadores de cadena y consume sólo uno.

Una reacción muy exotérmica que no es una reacción en cadena puede generar una explosión si el calor de la reacción no se transfiere con suficiente rapidez a los alrededores. El incremento en la temperatura del sistema aumenta la velocidad de la reacción hasta que el sistema explota.

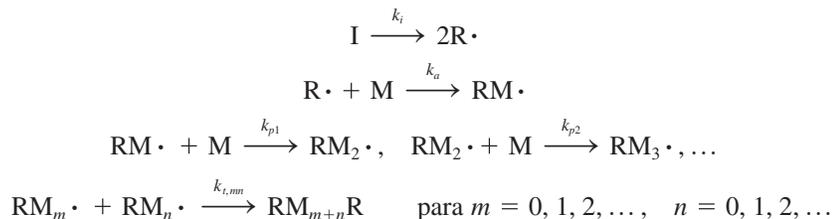
Las combustiones de hidrocarburos gaseosos son reacciones en cadena ramificadas muy complicadas. La combustión de CH<sub>4</sub> implica al menos 22 reacciones elementales y 12 especies, como CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O, HCO, H, O, OH y OOH (véase *Steinfeld, Francisco y Hase*, sección 14.3).

La formación del esmog atmosférico implica reacciones en cadena que oxidan a los hidrocarburos. La iniciación ocurre de modo fotoquímico cuando el gas contaminante NO<sub>2</sub> absorbe luz y se disocia para dar NO y O. Los átomos de O reaccionan con O<sub>2</sub> para producir O<sub>3</sub>. La disociación de O<sub>3</sub> por luz ultravioleta de alta frecuencia genera entonces O<sub>2</sub> y O\*, donde O\* denota átomos de O en cierto estado electrónico excitado. La reacción O\* + H<sub>2</sub>O → 2OH produce radicales OH portadores de cadena que atacan a los hidrocarburos gaseosos contaminantes. (“La clave para entender la química troposférica [radical] en las reacciones del radical hidroxilo”; J. H. Seinfeld y S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, 1998, p. 240.)

Los polímeros de adición se forman mediante reacciones en cadena. Así, la polimerización de etileno se inicia mediante un radical orgánico R· (el radical que se está formando por medio de la descomposición, por ejemplo, de un peróxido orgánico): R· + CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> → RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·. El producto radical reactivo ataca luego a otro monómero, para generar otro radical: RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>· + CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> → RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·. La adición del monómero continúa hasta que termina, por ejemplo, por la combinación de dos radicales poliméricos.

### Polimerización de radical libre

A continuación se describirá la cinética de las polimerizaciones de adición de radical libre en fase líquida. Éstas se llevan a cabo en un solvente o en un monómero puro, con algún iniciador agregado. Considere que I y M representan al iniciador y al monómero. El mecanismo de reacción es



En la etapa de iniciación con constante de velocidad  $k_i$ , el iniciador se descompone térmicamente hasta un pequeño grado para producir radicales R·. Un ejemplo es la descomposición del peróxido de benzoilo: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub> → 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO·. En la etapa de adición R· + M → RM· con constante de velocidad  $k_a$ , el R· se agrega al monómero. En las etapas de propagación con las constantes de velocidad  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$ , . . . , los monómeros se agregan a la cadena creciente. En

las etapas de terminación, las cadenas se combinan para producir moléculas de polímero. En algunos casos, la terminación ocurre sobre todo por la transferencia de un átomo de H entre  $\text{RM}_n\cdot$  y  $\text{RM}_m\cdot$  (*desproporción*) para producir dos moléculas de polímero, una de las cuales tiene un enlace doble terminal.

Para mantener las cosas simples, se supone que las reactividades del radical son independientes del tamaño para que todas las etapas de propagación tengan la misma constante de velocidad, que se llama  $k_p$ :

$$k_{p1} = k_{p2} = \dots \equiv k_p$$

(Hay un análisis de esta aproximación en *Allcock y Lampe*, pp. 283-284.) De igual modo, se supone que el tamaño del radical no afecta las constantes de velocidad de terminación. Sin embargo,  $k_{t,mn}$  depende de que  $m$  sea igual a  $n$  o no. Las velocidades  $d[\text{RM}_{m+n}\text{R}]/dt$  y  $d[\text{RM}_{2n}\text{R}]/dt$  para las reacciones de terminación elementales  $\text{RM}_m\cdot + \text{RM}_n\cdot \rightarrow \text{RM}_{m+n}\text{R}$  y  $2\text{RM}_n\cdot \rightarrow \text{RM}_{2n}\text{R}$  son proporcionales a la velocidad con la cual los radicales reactivos se encuentran entre sí en una unidad de volumen de solución. Igual que la tasa de choques por volumen unitario  $Z_{bb}$  de la ecuación (14.64) se obtiene al establecer  $c = b$  en  $Z_{bc}$  y multiplicar por  $\frac{1}{2}$ , la tasa de encuentro por unidad de volumen para radicales similares que contiene un factor adicional de  $\frac{1}{2}$  en comparación con la tasa de encuentro por unidad de volumen para radicales distintos. En consecuencia, la constante de velocidad para la terminación entre radicales similares es  $\frac{1}{2}$  como la de terminación entre radicales disímiles:  $k_{t,nn} = \frac{1}{2}k_{t,mm}$  para  $m \neq n$ . Se establece que  $k_t$  denote la constante de velocidad de terminación para radicales similares y se tiene

$$k_t = k_{t,nn} \quad \text{para toda } n \quad \text{y} \quad k_{t,mm} = 2k_t \quad \text{para } m \neq n \quad (16.96)$$

La velocidad  $r_M$  de consumo del monómero es

$$r_M = -d[\text{M}]/dt = k_a[\text{R}\cdot][\text{M}] + k_p[\text{RM}\cdot][\text{M}] + k_p[\text{RM}_2\cdot][\text{M}] + \dots \\ - \frac{d[\text{M}]}{dt} \approx k_p[\text{M}] \sum_{n=0}^{\infty} [\text{RM}_n\cdot] \equiv k_p[\text{M}][\text{R}_{\text{tot}}\cdot] \quad (16.97)$$

donde  $[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]$  es la concentración total de todos los radicales. Como hay cientos o miles de términos de magnitud significativa en (16.97), la aproximación de cambiar  $k_a$  por  $k_p$  en el primer término no tiene consecuencias.

Para encontrar  $[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]$  y por tanto  $-d[\text{M}]/dt$ , se aplica la aproximación del estado estable a cada radical:  $d[\text{R}\cdot]/dt = 0$ ,  $d[\text{RM}\cdot]/dt = 0$ ,  $d[\text{RM}_2\cdot]/dt = 0$ ,  $\dots$ . La suma de estas ecuaciones da

$$d[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt = 0 \quad (16.98)$$

donde  $[\text{R}_{\text{tot}}\cdot] \equiv \sum_{n=0}^{\infty} [\text{RM}_n\cdot]$ .

En la etapa de adición  $\text{R}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{RM}\cdot$  y en cada etapa de propagación se consume un radical y se produce un radical. En consecuencia, estas etapas no afectan  $[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]$  ni  $d[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt$ . Por tanto, es necesario considerar sólo las etapas de iniciación y terminación al aplicar la condición del estado estable  $d[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt = 0$ .

La contribución de la etapa de iniciación a  $d[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt$  es igual a  $(d[\text{R}\cdot]/dt)_i$ , la velocidad con la cual  $\text{R}\cdot$  se forma en la etapa de iniciación. No todos los radicales  $\text{R}\cdot$  inician cadenas de polímero. Algunos se recombinan en I en la "jaula" del solvente (sección 16.15) que los rodea, y otros se pierden al reaccionar con el solvente. Por tanto, se escribe

$$(d[\text{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt)_i = (d[\text{R}\cdot]/dt)_i = 2fk_i[\text{I}] \quad (16.99)$$

donde  $f$  es la fracción de radicales  $\text{R}\cdot$  que reacciona con M. Por lo común,  $0.3 < f < 0.8$ .

La terminación de  $\text{RM}_n\cdot$  ocurre mediante  $2\text{RM}_n\cdot \rightarrow \text{RM}_{2n}\text{R}$  o  $\text{RM}_n\cdot + \text{RM}_m\cdot \rightarrow \text{RM}_{n+m}\text{R}$  con  $m = 0, 1, 2, \dots$ , pero  $m \neq n$ . La contribución de las etapas de terminación a la tasa de desaparición de esos radicales que contienen  $n$  monómeros es

$$\left( \frac{d[\text{RM}_n\cdot]}{dt} \right)_t = -2k_{t,nn}[\text{RM}_n\cdot]^2 - k_{t,mm}[\text{RM}_n\cdot] \sum_{m \neq n} [\text{RM}_m\cdot] \\ = -2k_t[\text{RM}_n\cdot] \sum_{m=0}^{\infty} [\text{RM}_m\cdot] = -2k_t[\text{RM}_n\cdot][\text{R}_{\text{tot}}\cdot] \quad (16.100)$$

donde se usó (16.96). La tasa total de consumo de radicales en las etapas de terminación se encuentra al sumar sobre (16.100):

$$\left(\frac{d[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]}{dt}\right)_t = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d[\mathbf{RM}_n\cdot]}{dt}\right)_t = -2k_t[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot] \sum_{n=0}^{\infty} [\mathbf{RM}_n\cdot] = -2k_t[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]^2 \quad (16.101)$$

Al sumar (16.99) y (16.101), y aplicar la aproximación del estado estable, se tiene

$$\begin{aligned} d[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt &= (d[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt)_i + (d[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt)_t = 2fk_i[\mathbf{I}] - 2k_t[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]^2 = 0 \\ [\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot] &= (fk_i/k_t)^{1/2}[\mathbf{I}]^{1/2} \end{aligned} \quad (16.102)$$

La sustitución en (16.97) resulta en

$$-d[\mathbf{M}]/dt = k_p(fk_i/k_t)^{1/2}[\mathbf{M}][\mathbf{I}]^{1/2} \quad (16.103)$$

La reacción es de primer orden del monómero y de orden  $\frac{1}{2}$  en el iniciador.

El **grado de polimerización** GP de una molécula de polímero es el número de monómeros en el polímero. En un tiempo breve  $dt$  durante la reacción de polimerización, suponga que se consumen  $10^4$  moléculas de monómero M y que se producen 10 moléculas de polímero con diversas longitudes de cadena. Mediante la aproximación del estado estable, las concentraciones de los intermediarios  $\mathbf{RM}\cdot$ ,  $\mathbf{RM}_2\cdot$ , etc., no cambian de manera significativa. Por tanto, por la ley de la conservación de la materia, las 10 moléculas de polímero deben contener un total de  $10^4$  unidades de monómero, y el grado promedio de polimerización durante este intervalo es  $\langle\text{GP}\rangle = 10^4/10 = 10^3$ . Se observa que  $\langle\text{GP}\rangle = -d[\mathbf{M}]/d[\mathbf{P}_{\text{tot}}]$ , donde  $[\mathbf{P}_{\text{tot}}]$  es la concentración total de las moléculas de polímero:

$$\langle\text{GP}\rangle = \frac{-d[\mathbf{M}]}{d[\mathbf{P}_{\text{tot}}]} = \frac{-d[\mathbf{M}]/dt}{d[\mathbf{P}_{\text{tot}}]/dt} \quad (16.104)$$

Como se forma una molécula de polímero cuando se combinan dos radicales, la velocidad de formación de polímero es la mitad de la velocidad de consumo de radicales en las etapas de terminación:

$$d[\mathbf{P}_{\text{tot}}]/dt = -\frac{1}{2}(d[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]/dt)_t = k_t[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot]^2 = fk_i[\mathbf{I}] \quad (16.105)$$

donde se usaron (16.101) y (16.102).

La sustitución de (16.103) y (16.105) en (16.104) da

$$\langle\text{GP}\rangle = \frac{k_p[\mathbf{M}]}{(fk_i/k_t)^{1/2}[\mathbf{I}]^{1/2}} \quad \text{para terminación por combinación} \quad (16.106)$$

Si el modo dominante de la terminación es la desproporción,  $\langle\text{GP}\rangle$  es la mitad de (16.106). Una concentración de iniciador baja comparada con la concentración del monómero favorece un  $\langle\text{GP}\rangle$  alto.

Las reacciones de polimerización de fase líquida suelen ocurrir en temperaturas en las cuales  $k_i$  está en el intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . A  $50^\circ\text{C}$ ,  $k_t$  es por lo común de  $10^6$  a  $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (los valores altos se deben a la elevada reactividad de los radicales entre sí), y  $k_p$  es por lo común de  $10^2$  a  $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para  $[\mathbf{M}] = 5 \text{ mol/dm}^3$  e  $[\mathbf{I}] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$ , se encuentra que casi siempre  $[\mathbf{R}_{\text{tot}}\cdot] = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$  y  $\langle\text{GP}\rangle = 7000$ . A pesar de que  $k_t \gg k_p$ , la concentración tan baja de radicales comparada con los monómeros hace mucho más probable que un radical reaccione con un monómero que con otro radical. Por tanto, la cadena crece a un tamaño muy grande antes de la terminación.

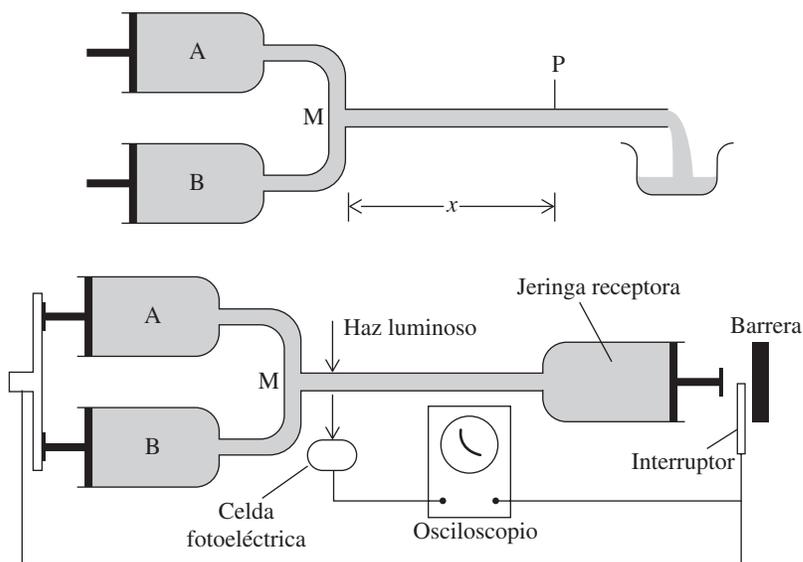
## 16.14 REACCIONES RÁPIDAS

Las constantes de velocidad abarcan un enorme intervalo de valores. En solución acuosa, la reacción elemental de segundo orden más rápida conocida es  $\text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , para la cual  $k = 1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . En las reacciones en fase gaseosa se establece un límite superior de las constantes de velocidad por medio de la tasa de choques. Al emplear (14.63) para  $Z_{\text{BC}}$ , se encuentra (problema 16.114) que si ocurre una reacción en cada

choque (lo cual no sucede en la mayoría de las reacciones),  $k$  para la reacción elemental  $B(g) + C(g) \rightarrow$  productos será alrededor de  $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 300 K. Las reacciones de combinación de radicales en fase gaseosa (por ejemplo,  $2\text{Cl}_3\text{C}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$ ) a menudo tienen valores de  $k$  de esta magnitud. No hay límite inferior para las constantes de velocidad. Las velocidades de reacciones en extremo lentas se miden marcando radiactivamente un reactivo, lo que permite que la reacción se realice durante unas cuantas semanas, al separar un producto radiactivo de la mezcla de la reacción y medir su radiactividad. Con este método se miden constantes de velocidad de segundo orden tan pequeñas como  $10^{-12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a lo que sigue una reacción de primer orden con vida media de  $10^5$  años; consulte las referencias en E. S. Lewis *et al.*, *J. Org. Chem.*, **34**, 255 (1969).

### Métodos experimentales para reacciones rápidas

Muchas reacciones son demasiado rápidas para seguirse mediante los métodos clásicos de la sección 16.2. Una manera de estudiar reacciones rápidas es con métodos de *flujo rápido*. En la figura 16.16 se presenta un diagrama esquemático de un sistema de *flujo continuo* en fase líquida. Los reactivos A y B se impulsan con rapidez hacia la cámara de mezcla M empujando los émbolos de las jeringas. La mezcla ocurre en  $\frac{1}{2}$  a 1 ms. La mezcla de reacción fluye entonces a través del estrecho tubo de observación. En el punto P a lo largo del tubo se mide la absorción de luz con una longitud de onda en la cual absorbe una especie para determinar la concentración de esa especie. En reacciones de fase gaseosa, las jeringas se sustituyen por bulbos de gases A y B, y el flujo se produce al bombear en la salida del tubo de observación.



**Figura 16.16**

Sistema de flujo continuo con mezcla rápida de reactivos.

**Figura 16.17**

Sistema de flujo interrumpido.

Sea  $v$  la rapidez con la cual la mezcla fluye a través del tubo de observación y  $x$  la distancia entre la cámara de mezcla M y el punto P de observación. Entonces, la regla “distancia igual a velocidad por tiempo” da el tiempo  $t$  después de que la reacción empezó como  $t = x/v$ . Con valores típicos  $v = 1000 \text{ cm/s}$  y  $x = 10 \text{ cm}$ , la observación en P da la concentración de una especie 10 ms después de que empieza la reacción. Debido a que la mezcla en el punto P se reabastece de manera continua con reactivos recién mezclados, las concentraciones de las especies permanecen constantes en P. Al variar la distancia de observación  $x$  y la rapidez de flujo  $v$  se obtienen concentraciones de reactivo en diversos tiempos.

Una modificación del método de flujo continuo es el método de *flujo interrumpido* (figura 16.17). En este caso, los reactivos se mezclan en M y fluyen con rapidez a través del tubo de observación hacia la jeringa receptora, lo que impulsa su émbolo contra una barrera y detiene de esa manera el flujo. Este émbolo acciona un interruptor que detiene los émbolos accionados por motor y dispara el barrido del osciloscopio. Se observa la absorción de luz en P como función del tiempo, mediante una celda fotoeléctrica, la cual convierte la señal luminosa en una señal eléctrica que se despliega en la pantalla del osciloscopio. Debido a la mezcla y flujo rápidos y a la corta distancia entre M y P, la reacción se observa en esencia desde su inicio. El método de

flujo interrumpido es de hecho un método estático con mezcla rápida, en vez de un método de flujo. El método de flujo interrumpido requiere sólo muestras muy pequeñas (del orden de 0.1 mL) y es muy común para estudiar reacciones rápidas catalizadas por enzimas y desdoblamiento de proteínas.

El método de *flujo sofocado* es un método de flujo en el cual, después de que la mezcla de la reacción fluye por el tubo una determinada longitud, la reacción se interrumpe por medio de la adición de un producto químico adecuado, lo que permite, mediante un método lento, analizar la composición de la mezcla de la reacción.

Los métodos de flujo continuo y de flujo interrumpido son aplicables en reacciones con vidas medias en el intervalo de  $10^1$  a  $10^{-3}$  s.

La principal limitación de las técnicas de flujo rápido surge a raíz del tiempo requerido para mezclar los reactivos. El problema de mezcla se elimina en los métodos de *relajación*. En este caso, se toma un sistema en equilibrio de reacción y de forma repentina se cambia una de las variables que determinan la posición de equilibrio. Con el enfoque de que el sistema se dirige a su nueva posición de equilibrio, es posible determinar las constantes de velocidad. Los detalles de cálculo se dan después en esta sección. Los métodos de relajación son útiles sobre todo en reacciones en fase gaseosa. El significado científico de **relajación** es el enfoque de un sistema a una nueva posición de equilibrio después de que se perturbó.

El método de relajación más común es el *método del salto de temperatura (salto T)*. Aquí se descarga de manera abrupta un capacitor de alto voltaje a través de la solución, lo que eleva su temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  en más o menos  $1 \mu\text{s}$  ( $1 \text{ microsegundo} = 10^{-6} \text{ s}$ ). Por lo común,  $T_2 - T_1$  es de 3 K a 10 K. La descarga del capacitor dispara el barrido del osciloscopio, el cual exhibe la absorción de luz de la solución como función del tiempo, como en el método del flujo interrumpido y se fotografía la traza del osciloscopio. Otra manera de calentar una solución acuosa es con radiación infrarroja a partir de un láser pulsado, lo que eleva  $T$  en 10 o 20 K en unos cuantos nanosegundos. Con este método se estudia la cinética del doblamiento y desdoblamiento de proteínas. En tanto  $\Delta H^\circ$  no sea cero, la ecuación (11.32) muestra que la constante de equilibrio  $K(T_2)$  difiere de  $K(T_1)$ .

En el *método de salto de presión*, un cambio repentino en  $P$  desplaza el equilibrio [véase la ecuación (11.33)]. En el *método del salto de campo eléctrico*, un campo eléctrico aplicado de manera repentina desplaza el equilibrio de una reacción que implica un cambio en el momento de dipolo total.

Una limitación de los métodos de relajación es que la reacción debe ser reversible, con cantidades detectables de todas las especies presentes en equilibrio.

Con las técnicas de flujo rápido y relajación se miden las velocidades de reacciones de transferencia de protones (ácido-base), reacciones de transferencia de electrones (redox), reacciones de formación de iones complejos, reacciones de formación de par iónico y reacciones de formación del complejo enzima-sustrato.

Los métodos de relajación aplican perturbaciones más bien pequeñas a un sistema y no generan nuevas especies químicas. Los métodos de fotólisis de destello y de tubo de choque se aplican a un sistema con una gran perturbación con lo que se genera una o más especies reactivas cuyas reacciones se siguen después.

En la *fotólisis de destello* (figura 16.18) se expone un sistema gaseoso o líquido a un destello de alta intensidad y corta duración de luz visible y ultravioleta. Las moléculas que absorben la luz se disocian en radicales o se excitan a estados de alta energía. Las reacciones de estas especies se siguen mediante mediciones de la absorción de luz. El barrido del osciloscopio en la figura 16.18 se dispara mediante una celda fotoeléctrica que detecta luz del destello. Con una lámpara de destellos, el destello luminoso dura alrededor de  $10 \mu\text{s}$ . Un láser en lugar de una lámpara de destellos produce por lo común un pulso de  $10 \text{ ns}$  de duración ( $1 \text{ nanosegundo} = 10^{-9} \text{ s}$ ). Con técnicas especiales se genera un pulso de luz láser con la increíblemente corta duración de  $0.1 \text{ ps}$  ( $1 \text{ piconsegundo} = 10^{-12} \text{ s}$ ), lo que permite estudiar procesos de velocidad en el intervalo de piconsegundos. Con la espectroscopía de piconsegundos se estudian los mecanismos de fotosíntesis y visión.

En un *tubo de choque*, la mezcla del gas reactivo a baja presión se separa por medio de un diafragma delgado de un gas inerte a alta presión. El diafragma se perfora, lo que provoca una onda de choque que viaja por el tubo. El gran incremento repentino de la presión y la tempe

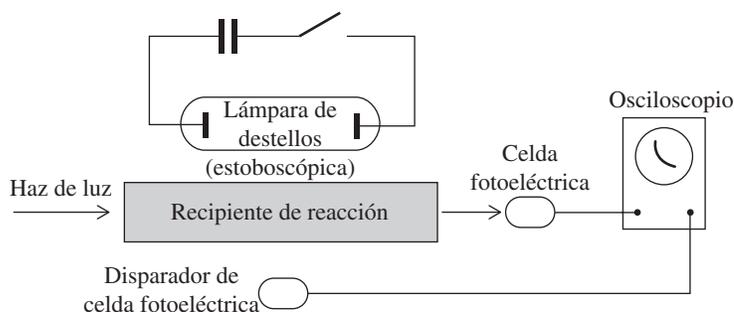


Figura 16.18

Experimento de fotólisis de destellos.

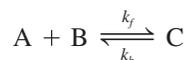
ratura produce estados excitados y radicales libres. Se siguen las reacciones de estas especies mediante la observación de sus espectros de absorción.

Con espectroscopía de resonancia magnética nuclear se miden las velocidades de ciertas reacciones rápidas de isomerización e intercambio (véase sección 20.12).

### Cinética de relajación

En los métodos de relajación, un sistema en equilibrio sufre una pequeña perturbación que cambia la constante de equilibrio. El sistema se relaja después a su nueva posición de equilibrio. Ahora se integra la ley de velocidad en un caso típico.

Considere la reacción *elemental* reversible



donde las leyes de velocidad directa e inversa son  $r_f = k_f[A][B]$  y  $r_b = k_b[C]$ . Suponga que la temperatura se cambia de súbito. En todos los tiempos después del salto  $T$ , se tiene

$$d[A]/dt = -k_f[A][B] + k_b[C] \quad (16.107)$$

Sean  $[A]_{\text{ec}}$ ,  $[B]_{\text{ec}}$  y  $[C]_{\text{ec}}$  las concentraciones de equilibrio con la nueva temperatura  $T_2$  y sea  $x \equiv [A]_{\text{eq}} - [A]$ . Por cada mol de A que reacciona, reacciona 1 mol de B y se forma un mol de C. En consecuencia,  $[B]_{\text{eq}} - [B] = x$  y  $[C]_{\text{eq}} - [C] = -x$ . Además,  $d[A]/dt = -dx/dt$ . La ecuación (16.107) se vuelve

$$\begin{aligned} -dx/dt &= -k_f([A]_{\text{eq}} - x)([B]_{\text{eq}} - x) + k_b([C]_{\text{eq}} + x) \\ dx/dt &= k_f[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_b[C]_{\text{eq}} - xk_f([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}} + k_bk_f^{-1} - x) \end{aligned} \quad (16.108)$$

Cuando se alcanza el equilibrio,  $d[A]/dt = 0$  y (16.107) resulta en

$$k_f[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_b[C]_{\text{eq}} = 0 \quad (16.109)$$

Como la perturbación es pequeña, la desviación de  $x$  de  $[A]$  desde su valor de equilibrio es pequeña y  $x \ll [A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}$ . Con (16.109) y al ignorar la  $x$  entre paréntesis en (16.108), se obtiene

$$dx/dt = -\tau^{-1}x \quad \text{donde } \tau \equiv \{k_f([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_b\}^{-1} \quad (16.110)$$

Esto se integra en  $x = x_0 e^{-t/\tau}$ , donde  $x_0$  es el valor de  $x$  en el instante después de aplicar el salto  $T$  en  $t = 0$ . Como  $x = [A]_{\text{eq}} - [A] = [C] - [C]_{\text{eq}}$ , se tiene

$$[A] - [A]_{\text{eq}} = ([A]_0 - [A]_{\text{eq}})e^{-t/\tau}$$

con ecuaciones similares que se cumplen para  $[B]$  y  $[C]$ . Así, el enfoque de cada especie hacia su nuevo valor de equilibrio es de primer orden con constante de velocidad  $1/\tau$  [véase la ecuación (16.14)]. Este resultado se cumple cuando cualquier reacción elemental se somete a una perturbación *pequeña* a partir del equilibrio. Sin embargo, la definición de  $\tau$  depende de la estequiometría de la reacción elemental. Otro ejemplo es el problema 16.88. La constante  $\tau$  se denomina *tiempo de relajación*;  $\tau$  es el tiempo que tarda la desviación  $[A] - [A]_{\text{eq}}$  en reducirse hasta  $1/e$  de su valor inicial.

**EJEMPLO 16.11** Relajación

Para la reacción elemental  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  se midió el tiempo de relajación y se encontró un valor de  $36 \mu\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determine  $k_f$ .

La reacción tiene la forma  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ , por lo que se aplica el tratamiento anterior. Las ecuaciones (16.110) y (16.109) dan

$$\tau^{-1} = k_f([\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}}) + k_b \quad \text{y} \quad k_b[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = k_f[\text{H}^+]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$$

Se elimina  $k_b$  y con  $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}^+]_{\text{eq}}$  se obtiene

$$\tau^{-1} = k_f(2[\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2/[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}})$$

Con  $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  y  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 55.5 \text{ mol/dm}^3$  se encuentra que  $k_f = 1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Ejercicio**

Si la temperatura de agua pura se eleva de repente de  $20^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$  a 1 atm, ¿cuánto tardará  $[\text{H}^+]$  en alcanzar  $0.99 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ?  $10^4 K_{c,w}$  es 1.00 a  $25^\circ\text{C}$  y 0.67 a  $20^\circ\text{C}$ . (Respuesta:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}$ .)

**16.15 REACCIONES EN SOLUCIONES LÍQUIDAS**

La mayoría de las ideas de las secciones previas de este capítulo se aplica a cinética tanto en fase gaseosa como en fase líquida. Ahora se examinan aspectos de la cinética de reacción únicos para las reacciones en soluciones líquidas.

**Efectos del solvente en las constantes de velocidad**

La diferencia entre una reacción en fase gaseosa y una en fase líquida es la presencia del solvente. La velocidad de reacción depende en gran medida del solvente. Por ejemplo, las constantes de velocidad a  $25^\circ\text{C}$  para la reacción de segundo orden  $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$  en tres diferentes solventes de amida son  $0.00005$ ,  $0.00014$  y  $0.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en  $\text{HC(O)NH}_2$ ,  $\text{HC(O)N(H)CH}_3$  y  $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$ , respectivamente. Por tanto, la constante de velocidad  $k$  para una reacción dada es una función del solvente así como de la temperatura.

Los efectos del solvente en las velocidades de reacción tienen muchas fuentes. Las especies que reaccionan por lo general están **solvatadas** (es decir, enlazadas a una o más moléculas del solvente), y el grado de solvatación cambia con el cambio en el solvente, lo que afecta a  $k$ . Ciertos solventes pueden catalizar la reacción. La mayoría de las reacciones en solución implican iones o moléculas polares como reactivos o intermediarios de reacción, y aquí las fuerzas electrostáticas entre las especies que reaccionan dependen de la constante dieléctrica del solvente. La velocidad de reacciones muy rápidas en solución puede estar limitada por la velocidad con la cual dos moléculas de reactivo se difunden a través del solvente para encontrarse entre sí, y aquí la viscosidad del solvente influye sobre el valor de  $k$ . El enlace de hidrógeno entre el solvente y un reactivo afecta también a  $k$ .

En una reacción que ocurra mediante dos mecanismos que compiten, es posible que las velocidades de estos mecanismos se vean afectadas de manera diferente por un cambio en el solvente, por lo que el mecanismo puede diferir de un solvente a otro.

En ciertas reacciones unimoleculares y ciertas reacciones bimoleculares entre especies de baja polaridad,  $k$  es en esencia invariable al ir de un solvente a otro. Por ejemplo, las constantes de velocidad a  $50^\circ\text{C}$  para la dimerización bimolecular de Diels-Alder de ciclopentadieno ( $2\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ) son  $6 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en la fase gaseosa;  $6 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6}$  y  $20 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en los solventes  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , respectivamente.

Cuando el solvente es un reactivo, por lo general no es posible determinar el orden respecto del solvente.

## Reacciones iónicas

En la cinética en fase gaseosa, son raras las reacciones que implican iones. En solución, las reacciones iónicas son abundantes. La diferencia se debe a la solvatación de iones en solución, lo cual reduce de manera marcada  $\Delta H^\circ$  (y en consecuencia  $\Delta G^\circ$ ) para la ionización.

Las reacciones iónicas en fase gaseosa ocurren cuando la energía necesaria para ionizar moléculas proviene de fuentes externas. En un espectrómetro de masas, el bombardeo por medio de un haz de electrones deja fuera a los electrones de las moléculas en fase gaseosa, y la cinética de reacciones iónicas en gases puede estudiarse con un espectrómetro de masas. En la atmósfera superior terrestre, la absorción de luz produce iones  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O^+$ , y  $He^+$ , los cuales después reaccionan. En gases a  $10^4$  K y temperaturas superiores, los choques producen una ionización muy sustancial. Un gas de este tipo se denomina **plasma** (como las chispas y atmósferas de estrellas).

Se obtiene información acerca de los efectos de un solvente en una reacción iónica al estudiar la reacción en la fase gaseosa con una técnica denominada *resonancia ciclotrónica de iones* (ICR, siglas en inglés) y comparar los resultados con los de una solución. Por ejemplo, para estudiar la reacción en fase gaseosa  $Cl^- + CH_3Br \rightarrow CH_3Cl + Br^-$  se hace pasar un pulso de electrones a través de vapor de  $CCl_4$  para producir iones  $Cl^-$ . A continuación se introduce vapor de  $CH_3Br$ . Después de un intervalo de tiempo medido, se determina la cantidad de  $Cl^-$  presente al medir la cantidad de energía que absorben estos iones en un campo eléctrico aplicado oscilante, mientras los iones se mueven en un círculo dentro de un campo magnético aplicado.

Se encuentra que la constante de velocidad en fase gaseosa para  $Cl^- + CH_3Br \rightarrow CH_3Cl + Br^-$  es  $3 \times 10^9$  veces la de acetona y  $10^{15}$  veces la de agua. En agua, las capas de solvatación alrededor de las especies  $Cl^-$  y  $CH_3Br$  deben desacomodarse parcialmente antes de que estas especies entren en contacto, y esto requiere una cantidad sustancial de energía de activación, lo que provoca que la reacción sea mucho más lenta que en la fase gaseosa. La reacción es más rápida en acetona que en agua porque el grado de solvatación es menor en acetona. Para más información acerca de ICR, véase R. T. McIver, *Scientific American*, noviembre de 1980, p. 186; *Bernasconi*, pt. I, cap. XIV.

En el caso de reacciones iónicas en solución, deben usarse coeficientes de actividad al analizar los datos de cinética (sección 16.10). Como los coeficientes de actividad con frecuencia se desconocen, se debe añadir una cantidad sustancial de sal inerte para mantener la intensidad iónica (y en consecuencia los coeficientes de actividad) de manera constante durante la reacción. La constante de velocidad aparente que se obtiene depende entonces de la intensidad iónica.

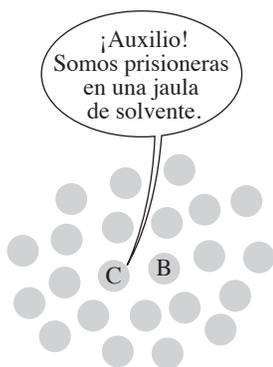
Muchas reacciones iónicas en solución son en extremo rápidas; consulte el análisis más adelante acerca de las reacciones controladas por difusión.

## Encuentros, choques y el efecto jaula

En un gas a presión baja o moderada, las moléculas están muy apartadas y se mueven con libertad entre choques. En un líquido hay un pequeño espacio vacío entre moléculas, y no se mueven con libertad. En cambio, puede pensarse que una molécula dada está rodeada por una **jaula** formada por otras moléculas. Una molécula dada vibra contra las “paredes” de esta jaula muchas veces antes de “escabullirse” a través de las moléculas circundantes estrechamente empaquetadas y difundirse fuera de la jaula. La estructura del líquido se asemeja entonces un poco a la estructura de un sólido.

La movilidad reducida en líquidos dificulta que dos moléculas de soluto que reaccionan B y C queden en solución. Sin embargo, una vez que B y C se encuentran, estarán rodeadas por una jaula de moléculas de solvente que las mantiene cercanas por un tiempo relativamente largo, durante el cual chocan de manera repetida entre sí y con las paredes de la jaula de las moléculas del solvente. Un proceso en el cual B y C se difunden juntas para convertirse en vecinas se denomina **encuentro**. Cada encuentro en solución implica muchos *choques* entre B y C mientras permanecen atrapadas en la jaula del solvente (figura 16.19). En un gas, no hay distinción entre choque y encuentro.

Las estimaciones teóricas indican que, en agua a temperatura ambiente, dos moléculas en una jaula de solvente chocarán de 20 a 200 veces entre sí antes de difundirse fuera de la jaula. [Véase la tabla I en A. J. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4926 (1982).] El número de choques por encuentro será más grande mientras mayor sea la viscosidad del solvente. Aunque la tasa de encuentros por unidad de volumen entre pares de moléculas de soluto en una solución líquida



**Figura 16.19**

Moléculas B y C en una jaula de solvente.

es mucho menor que la tasa correspondiente de choques en un gas, el efecto de compensación de un gran número de choques por encuentro en solución hace que la tasa de choques sea más o menos la misma en solución que en un gas con concentraciones comparables de reactivos. La evidencia directa de lo anterior es la cercanía de los valores de las constantes de velocidad en ciertas reacciones al ir de la fase gaseosa a una solución (observe los datos anteriores respecto de la dimerización de  $C_5H_6$ ). Aunque la tasa de choques es casi la misma en un gas y en una solución, el patrón de choques es muy diferente, con choques en la solución agrupados en conjuntos, con intervalos cortos entre choques sucesivos de cualquier conjunto e intervalos largos entre conjuntos sucesivos de choques (figura 16.20).

¿Qué evidencia experimental existe del efecto jaula? En 1961, Lyon y Levy descomposieron fotoquímicamente mezclas de las especies isotópicas  $CH_3NNCH_3$  y  $CD_3NNCD_3$ . La absorción de luz disocia las moléculas en  $N_2$  y  $2CH_3$  o  $2CD_3$ . Los radicales metilo se combinan después para producir etano. Cuando la reacción se efectuó en la fase gaseosa, el etano formado consistió en  $CH_3CH_3$ ,  $CH_3CD_3$  y  $CD_3CD_3$  en proporciones que indicaban mezcla aleatoria de  $CH_3$  y  $CD_3$  antes de la recombinación. Cuando la reacción se efectuó en el solvente inerte isooctano, sólo se obtuvieron  $CH_3CH_3$  y  $CD_3CD_3$ . La ausencia de  $CH_3CD_3$  mostró que los dos radicales metilo formados a partir de una molécula padre dada se mantuvieron juntos mediante la jaula de solvente hasta que se recombinaron.

### Reacciones controladas por difusión

Suponga que la energía de activación para la reacción elemental bimolecular  $B + C \rightarrow$  productos en solución es muy baja, por lo que hay una probabilidad sustancial de que ocurra reacción en cada choque. Como cada encuentro en solución consta de muchos choques, B y C bien pueden reaccionar cada vez que se encuentren. La velocidad de reacción está dada entonces por la tasa de encuentros B–C, y la velocidad de reacción se determina de manera exclusiva por la rapidez con que B y C se difunden una hacia otra a través del solvente. Una reacción que ocurre siempre que B y C se encuentran una a otra en solución se denomina **reacción controlada por difusión**.

En 1917, Smoluchowski dedujo la siguiente expresión teórica para la constante de velocidad  $k_D$  de la reacción elemental controlada por difusión  $B + C \rightarrow$  productos:

$$k_D = 4\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \quad \text{donde } B \neq C, \text{ no iónica} \quad (16.111)$$

Aquí,  $N_A$  es la constante de Avogadro,  $r_B$  y  $r_C$  son los radios de las moléculas B y C (asumidas esféricas, por sencillez), y  $D_B$  y  $D_C$  son los coeficientes de difusión (sección 15.4) de B y C en el solvente.

Las velocidades  $d[E]/dt$  de las reacciones elementales controladas por difusión  $B + C \rightarrow E + F$  y  $B + B \rightarrow E + G$  son proporcionales cada una a la tasa de encuentros por unidad de volumen. (La constante de proporcionalidad es  $1/N_A$ , la cual se convierte de moléculas a moles.) Igual que se obtuvo la tasa de choque por unidad de volumen  $Z_{bb}$  de la ecuación (14.64) al establecer  $c = b$  en  $Z_{bc}$  y multiplicar por  $\frac{1}{2}$ , la tasa de encuentros por unidad de volumen para moléculas similares contiene un factor adicional de  $\frac{1}{2}$ , en comparación con la tasa de encuentros por unidad de volumen para moléculas no similares. En consecuencia, la constante de velocidad controlada por difusión para moléculas similares se encuentra al multiplicar (16.111) por  $\frac{1}{2}$ :

$$k_D = 2\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \quad \text{donde } B = C, \text{ no iónica} \quad (16.112)$$

donde  $r_B = r_C$  y  $D_B = D_C$ .

Las ecuaciones (16.111) y (16.112) se aplican cuando B y C no cambian. Sin embargo, si B y C son iones, la fuerte atracción o repulsión coulombiana afecta de manera clara la tasa de encuentros. Debye en 1942 mostró que para reacciones iónicas controladas por difusión en soluciones muy diluidas se tiene

$$k_D = 4\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \frac{W}{e^W - 1} \quad \text{donde } B \neq C, \text{ iónica} \quad (16.113)$$



**Figura 16.20**

Patrón de choques en un líquido.

Tiempo  $\rightarrow$

$$W \equiv \frac{z_B z_C e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r kT (r_B + r_C)}$$

En esta definición de  $W$  se usaron unidades del SI,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del solvente,  $z_B$  y  $z_C$  son los números de carga de B y C,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $e$  es la carga del protón y  $\epsilon_0$  es la permisividad del vacío.  $r_B + r_C$  es lo mismo que  $a$  en la ecuación de Debye-Hückel (10.67). Como  $a$  varía por lo común de 3 a 8 Å, un valor razonable para  $r_B + r_C$  es 5 Å =  $5 \times 10^{-10}$  m. Con los valores del SI de  $k$ ,  $e$  y  $\epsilon_0$ , y el valor  $\epsilon_r = 78.4$  para el agua a 25°C, se encuentra que para H<sub>2</sub>O a 25°C y  $r_B + r_C = 5$  Å:

$z_B, z_C$	1, 1	2, 1	2, 2	1, -1	2, -1	2, -2	3, -1
$W/(e^W - 1)$	0.45	0.17	0.019	1.9	3.0	5.7	4.3

Las ecuaciones (16.111) a (16.113) establecen límites superiores sobre las constantes de velocidad para reacciones en solución. Para probarlas, se necesitan reacciones con energía de activación esencialmente cero. La recombinación de dos radicales para formar una molécula estable tiene  $E_a \approx 0$ . Mediante fotólisis de destello se producen este tipo de especies en solución y se mide su velocidad de recombinación. Una prueba precisa de las ecuaciones respecto de  $k_D$  suele no ser posible, pues no se conocen los coeficientes de difusión de estos radicales en solución. Sin embargo, es posible estimar  $D_B$  y  $D_C$  por analogía con especies estables que tienen estructuras similares. Las reacciones de recombinación estudiadas incluyen  $I + I \rightarrow I_2$  en CCl<sub>4</sub>,  $OH + OH \rightarrow H_2O_2$  en H<sub>2</sub>O, y  $2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$  en ciclohexano. Las velocidades de recombinación de radicales en solución están por lo general en buena concordancia con los valores calculados teóricamente en reacciones controladas por difusión.

Para decidir si una reacción es controlada por difusión, se compara la  $k$  observada con la  $k_D$  calculada de una de las ecuaciones anteriores. Se han medido constantes de velocidad en muchas reacciones muy rápidas en solución mediante técnicas de relajación. Se encuentra que las reacciones de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> con bases (por ejemplo, OH<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) son controladas por difusión. La mayoría de las reacciones de terminación en polimerizaciones de radicales libres en fase líquida (sección 16.13) se controlan por difusión. Lo mismo ocurre con la mayoría de las reacciones del electrón hidratado  $e^-(ac)$ , producido al irradiar una solución acuosa con un breve pulso de electrones de alta energía o rayos x.

Las ecuaciones (16.111) a (16.113) para  $k_D$  se simplifican con la ecuación de Stokes-Einstein (15.37) que relaciona el coeficiente de difusión de una molécula con la viscosidad del medio a través del cual se mueve:  $D_B \approx kT/6\pi\eta r_B$  y  $D_C \approx kT/6\pi\eta r_C$ , donde  $\eta$  es la viscosidad del solvente y  $k$  es la constante de Boltzmann. La ecuación (16.111) se transforma en

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_B + r_C)^2}{r_B r_C} = \frac{2RT}{3\eta} \left( 2 + \frac{r_B}{r_C} + \frac{r_C}{r_B} \right) \quad \text{donde } B \neq C, \text{ no iónica}$$

El valor de  $2 + r_B/r_C + r_C/r_B$  es muy insensible al cociente  $r_B/r_C$ . Como el tratamiento es aproximado, bien podría establecerse  $r_B = r_C$  para obtener

$$k_D \approx \begin{cases} 8RT/3\eta & \text{donde } B \neq C, \text{ no iónica} & (16.114) \\ 4RT/3\eta & \text{donde } B = C, \text{ no iónica} & (16.115) \end{cases}$$

Para agua a 25°C,  $\eta = 8.90 \times 10^{-4}$  kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, y la sustitución en (16.114) resulta en  $k_D \approx 0.7 \times 10^{10}$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para una reacción no iónica controlada por difusión con  $B \neq C$ . El factor  $W/(e^W - 1)$  multiplica  $k_D$  por 2 a 10 para iones cargados opuestamente, y por 0.5 a 0.01 para iones con el mismo tipo de carga. Así,  $k_D$  es 10<sup>8</sup> a 10<sup>11</sup> dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en agua a 25°C, según las cargas y los tamaños de las especies que reaccionan.

La mayoría de las reacciones en solución líquida no son controladas por difusión. En cambio, sólo una pequeña fracción de los encuentros conducen a reacción. Tales reacciones se denominan **químicamente controladas**, pues su velocidad depende de la probabilidad de que un encuentro genere una reacción química.

## Energías de activación

Las reacciones en fase gaseosa se estudian por lo común a temperaturas de hasta 1 500 K, en tanto las reacciones en solución se estudian hasta 400 o 500 K. Por consiguiente, las reacciones con altas energías de activación proceden con velocidades insignificantes en solución. Por tanto, la mayoría de las reacciones observadas en solución tiene energías de activación en el intervalo de 2 a 35 kcal/mol (8 a 150 kJ/mol), en comparación con  $-3$  a 100 kcal/mol ( $-15$  a 400 kJ/mol) para reacciones en fase gaseosa. La regla de duplicación o triplicación de  $10^\circ\text{C}$  (sección 16.8) indica que muchas reacciones en solución tienen  $E_a$  en el intervalo de 13 a 20 kcal/mol.

En el caso de una reacción no iónica controlada por difusión, las ecuaciones (16.114), (16.115) y (16.68) muestran que  $E_a$  implica a  $\eta^{-1} d\eta/dT$ . Para agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se encuentra (problema 16.91) una predicción teórica de  $E_a \approx 4\frac{1}{2}$  kcal/mol = 19 kJ/mol para este tipo de reacciones.

## 16.16 CATÁLISIS

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y se recupera químicamente invariable al final de la reacción. La velocidad de una reacción depende de las constantes de velocidad en las etapas elementales del mecanismo de reacción. Un catalizador proporciona un mecanismo alterno más rápido que el mecanismo en ausencia del catalizador. Además, aunque el catalizador participa en el mecanismo, debe regenerarse. Un esquema sencillo de una reacción catalizada es



donde C es el catalizador,  $R_1$  y  $R_2$  son reactivos,  $P_1$  y  $P_2$  son productos e I es un intermediario. El catalizador se consume para formar un intermediario, el cual después reacciona para regenerar al catalizador y dar los productos. El mecanismo (16.116) es más rápido que el mecanismo en ausencia de C. En muchos casos, el mecanismo catalizado tiene una energía de activación inferior que la del mecanismo no catalizado. En unos cuantos casos, el mecanismo catalizado tiene una  $E_a$  superior (y un factor A más alto); véase J. A. Campbell, *J. Chem. Educ.*, **61**, 40 (1984).

Un ejemplo de (16.116) es el mecanismo (16.7). En (16.7),  $R_1$  es  $\text{O}_2$ ,  $R_2$  es  $\text{SO}_2$ , el catalizador C es NO, el intermediario I es  $\text{NO}_2$ , no hay  $P_1$ , y  $P_2$  es  $\text{SO}_3$ . Otro ejemplo es (16.117), más adelante, en el cual el catalizador es Cl y el intermediario es ClO. En muchos casos, el mecanismo catalizado tiene varias etapas y más de un intermediario.

En la **catálisis homogénea**, la reacción catalizada ocurre en una fase. En la **catálisis heterogénea** (sección 16.19), ocurre en la interfase entre dos fases.

La constante de equilibrio para la reacción global  $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P_1 + P_2$  está determinada por  $\Delta G^\circ$  (de acuerdo con  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ ) y es por tanto independiente del mecanismo de reacción. Por consiguiente, un catalizador no puede alterar la constante de equilibrio de una reacción. Así, un catalizador para una reacción directa debe ser también un catalizador para la reacción inversa. Note que la inversión del mecanismo (16.116) produce un mecanismo mediante el cual el catalizador se consume para producir un intermediario que después reacciona para regenerar al catalizador. Como la hidrólisis de ésteres se cataliza por  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la esterificación de alcoholes también debe catalizarse por  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Aunque un catalizador no puede cambiar la constante de equilibrio, es posible que un catalizador cambie la composición de equilibrio de un sistema. La constante de equilibrio en fracción molar es  $K^\circ = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$ , donde  $a_i = \gamma_i x_i$ . Un catalizador presente en la misma fase que los reactivos y productos cambia los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ . A menos que los cambios en los valores  $\gamma_i$  de reactivos y productos ocurran para compensarse entre sí, la presencia de un catalizador homogéneo cambia las fracciones molares de equilibrio de reactivos y productos. Como un catalizador suele estar presente en pequeñas cantidades, su efecto en la composición de equilibrio por lo general es ligero.

La ley de velocidad correspondiente a una reacción catalizada de manera homogénea a menudo tiene la forma

$$r = k_0[A]^\alpha \cdots [L]^\lambda + k_{\text{cat}}[A]^{\alpha'} \cdots [L]^{\lambda'}[\text{cat.}]^\sigma$$

donde  $k_0$  es la constante de velocidad en ausencia de catalizador ( $[\text{cat.}] = 0$ ) y  $k_{\text{cat}}$  es la constante de velocidad para el mecanismo catalizado. El orden respecto del catalizador es por lo común 1. Si la reducción de  $E_a$  es sustancial, el primer término en  $r$  es insignificante en comparación con el segundo, a menos que  $[\text{cat.}]$  sea en extremo pequeño. Las energías de activación para las reacciones no catalizada y catalizada se encuentran a partir de las dependencias de temperatura de  $k_0$  y  $k_{\text{cat}}$ . La reacción  $2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  tiene las siguientes energías de activación: 17 kcal/mol cuando no está catalizada; 10 kcal/mol cuando está catalizada por  $\text{Fe}^{2+}$ ; 12 kcal/mol cuando se cataliza mediante partículas de Pt coloidal; 2 kcal/mol cuando se cataliza mediante la enzima del hígado catalasa. A partir del último ejemplo en la sección 16.8, una reducción de 17 a 2 kcal/mol en  $E_a$  incrementa la constante de velocidad a temperatura ambiente por un factor de  $(5.4)^{15} = 10^{11}$ , con la suposición de que el factor A no se cambia de manera significativa.

Muchas reacciones en solución se catalizan mediante ácidos o bases, o ambos. La hidrólisis de ésteres se cataliza por medio de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y por  $\text{OH}^-$  (pero no por otros ácidos o bases de Brønsted). La ley de velocidad para la hidrólisis de ésteres por lo general tiene la forma

$$r = k_0[\text{RCOOR}'] + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOOR}'] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][\text{RCOOR}']$$

donde las constantes de velocidad incluyen la concentración de agua elevada a potencias desconocidas. En términos rigurosos,  $\text{OH}^-$  no es un catalizador en la hidrólisis de ésteres sino un reactivo, pues reacciona con el producto  $\text{RCOOH}$ .

Una **reacción autocatalítica** es aquella donde un producto acelera la reacción. Un ejemplo es la hidrólisis de ésteres catalizada por  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$ ; en este caso,  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la ionización del producto  $\text{RCOOH}$  incrementa la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  conforme sucede la reacción, y esto tiende a acelerarla. Otro tipo de autocatálisis ocurre en la reacción elemental  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{A}$ . La ley de velocidad es  $r = k[\text{A}][\text{B}]$ . Durante la reacción, se incrementa la concentración de A, y este incremento compensa la reducción en  $r$  producida por la disminución en  $[\text{B}]$ . Un ejemplo espectacular es una bomba atómica. En este caso A es un neutrón. La secuencia de reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  seguida por  $\text{C} + \text{E} \rightarrow 2\text{A} + \text{F}$  es autocatalítica.

En ciertas reacciones complejas que contienen etapas de reacción autocatalíticas se observan oscilaciones repetidas en las concentraciones de una o más especies (intermediarios o catalizadores) como función del tiempo. En 1921, Bray informó que la descomposición del sistema cerrado homogéneo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso en presencia de  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}_2$  muestra oscilaciones repetidas en la concentración de  $\text{I}_2$ . El trabajo de Bray fue rechazado por muchos químicos que creyeron de manera errónea que las oscilaciones en la concentración de una especie violaría el requerimiento de la segunda ley de que  $G$  debe disminuir en forma continua cuando una reacción tiende al equilibrio con  $T$  y  $P$  constantes en un sistema cerrado. A la larga, se reconoció que las oscilaciones en la concentración durante una reacción no necesariamente violan la segunda ley, y el trabajo experimental de Belousov y Zhabotinskii, así como el trabajo teórico de Prigogine y otros en las décadas de 1950 a 1970, establecieron firmemente la existencia de reacciones oscilantes.

En un sistema cerrado, las oscilaciones se extinguirán a la larga cuando se aproxime el equilibrio. Las oscilaciones se mantienen de manera indefinida en un sistema abierto. (Desde luego, las oscilaciones en torno a la posición de equilibrio en un sistema cerrado están prohibidas por la segunda ley. Las oscilaciones observadas ocurren cuando  $G$  disminuye y el sistema se aproxima al equilibrio.) Si una mezcla de reacción oscilante no se agita, la interacción entre autocatálisis y difusión quizá produzca patrones en la solución debidos a variaciones espaciales en las concentraciones de intermediarios o catalizadores. Las reacciones oscilantes pueden tener importancia considerable en sistemas biológicos (es posible que estén implicadas en fenómenos como los latidos del corazón).

Un **inhibidor** (o *catalizador negativo*) es una sustancia que disminuye la velocidad de una reacción cuando se agrega en pequeñas cantidades. Los inhibidores pueden destruir un catalizador presente en el sistema o reaccionar con intermediarios de reacción en una reacción en cadena.

La destrucción catalítica del ozono en la estratósfera terrestre (la parte de la atmósfera de 10 a 15 km a 50 km, figura 14.17) es de gran interés en la actualidad. El ozono estratosférico se

forma cuando el  $O_2$  absorbe radiación ultravioleta y se disocia en átomos de O ( $O_2 + h\nu \rightarrow 2O$ , donde  $h\nu$  denota un fotón de radiación ultravioleta); los átomos de O se combinan con  $O_2$  para formar  $O_3$  ( $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ , véase la sección 16.12). El  $O_3$  se descompone en  $O_2$  por la absorción de radiación ultravioleta ( $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ ) y por la reacción con O ( $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ ). El resultado neto de estas reacciones es una concentración en la estratósfera de  $O_3$  en estado estable aproximadamente de unas cuantas partes por millón. La estratósfera contiene sólo 10% de la masa de la atmósfera pero representa 90% de su ozono.

En 1974, F. Sherwood Rowland y Mario Molina propusieron que los átomos de Cl catalizaban la descomposición del  $O_3$  estratosférico mediante el mecanismo



La reacción neta es  $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ . El agotamiento de ozono es indeseable, pues incrementaría la cantidad de radiación ultravioleta que llega hasta nosotros, lo que incrementa la incidencia de cáncer de piel y cataratas, reduce la producción de las cosechas, daña parte de la vida marina y altera el clima.

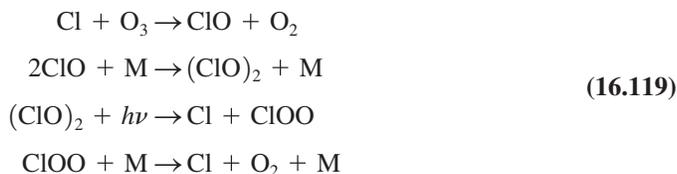
Los clorofluorocarbonos  $CFCl_3$  y  $CF_2Cl_2$  se han usado como fluidos de trabajo en refrigeradores y acondicionadores de aire, como solventes para limpiar tableros de circuitos electrónicos y como agentes de soplado para producir espumas aislantes. Cuando se liberan a la atmósfera, estos gases se difunden lentamente hacia la estratósfera, donde producen átomos de Cl que absorben radiación ultravioleta ( $CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$ ). Parte de los átomos de Cl producidos reaccionan con  $CH_4$  para producir HCl. Asimismo, los radicales ClO producidos por la primera reacción en (16.117) reaccionan con  $NO_2$  para dar  $ClONO_2$ . Las reacciones  $Cl + CH_4 \rightarrow CH_3 + HCl$  y  $ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2$  amarran la mayor parte del cloro estratosférico en las especies HCl y  $ClONO_2$  de la "fuente", lo cual no destruye de manera significativa el  $O_3$ . Así, si sólo ocurrieran reacciones homogéneas en fase gaseosa, el agotamiento del  $O_3$  estratosférico sería mínimo. Por desgracia, éste no es el caso.

Durante el invierno antártico (junio a agosto), gran parte de la Antártida está en la oscuridad y las temperaturas frías promueven la formación de nubes estratosféricas. Las partículas en las nubes estratosféricas polares (NEP) contienen diversas combinaciones de trihidrato de ácido nítrico sólido (problema 12.51), hielo, tetrahidrato de ácido sulfúrico sólido y una solución líquida superenfriada de  $H_2O$ ,  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ . [D. Lowe y A. R. MacKenzie, *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.*, **70**, 13 (2008)]. El HCl se condensa sobre las superficies de las partículas de las NEP y se disuelve en partículas de NEP líquidas, y la siguiente reacción ocurre en las partículas y sobre ellas:



Esta reacción convierte el cloro de las especies HCl y  $ClONO_2$  de la fuente en  $Cl_2$ . Además, convierte el nitrógeno en  $HNO_3$ , el cual no reacciona con facilidad con Cl o ClO. También, la reacción  $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$  ocurre en las superficies de las nubes estratosféricas. Como  $N_2O_5$  es una fuente de  $NO_2$  [recuerde (16.8)], la conversión de  $N_2O_5$  en  $HNO_3$  agota el  $NO_2$  estratosférico. La sedimentación de algunas nubes estratosféricas en los niveles atmosféricos inferiores remueve el nitrógeno de la estratósfera.

Cuando la primavera llega a la Antártida (septiembre y octubre), el sol reaparece y el  $Cl_2$  producido por la reacción (16.118) se descompone con facilidad en átomos de Cl mediante la radiación ultravioleta. Los átomos de Cl reaccionan con  $O_3$  para producir ClO. Como el  $NO_2$  se agotó por las nubes estratosféricas de la temporada invernal, el ClO ya no queda atado como  $ClONO_2$ . La concentración de los átomos de O en la estratósfera antártica es muy baja, por lo que el mecanismo (16.117) contribuye con sólo alrededor de 5% de la destrucción observada de  $O_3$ . Cerca de 75% del agotamiento de  $O_3$  antártico se debe al mecanismo catalítico



donde M es un tercer cuerpo y el número estequiométrico de la primera etapa es 2. La reacción neta para (16.119) es  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ . Alrededor de 20% de la pérdida de ozono del Antártico se debe a un mecanismo que implica BrO y ClO. Parte del agotamiento de ozono ocurre en la estratósfera ártica, pero mucho menos que en la antártica. La estratósfera invernal ártica tiene nubes estratosféricas en menor número y de vida más corta que la estratosfera antártica.

Durante septiembre y octubre se destruye cerca de 70% del ozono estratosférico antártico. El agotamiento se confina en gran parte en la Antártica debido a la presencia del vórtice antártico, un anillo de aire que circula rápidamente y que tiende a aislar la atmósfera antártica. En noviembre, el vórtice se rompe y el aire rico en ozono fuera de la Antártica la reabastece de ozono.

Se ha observado un agotamiento de ozono estratosférico significativo debido a los clorofluorocarbonos fuera de las regiones antártica y ártica. Estos agotamientos de latitud media se atribuyen a a) aire deficiente en ozono de las regiones polares que se dispersa a las latitudes medias; b) aerosoles estratosféricos compuestos de gotas de soluciones de  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ , las cuales convierten el  $\text{N}_2\text{O}_5$  en  $\text{HNO}_3$  y convierten el  $\text{ClONO}_2$  y el HCl en  $\text{Cl}_2$  y HOCl, los cuales se rompen en Cl y ClO mediante luz solar ultravioleta; c) el posible procesamiento de aire de latitud media a través de nubes estratosféricas polares.

Un tratado internacional de 1992 eliminó casi toda la producción de clorofluorocarbonos. Sin embargo, la larga vida de los clorofluorocarbonos en la atmósfera significa que el agujero de ozono antártico perdurará hasta alrededor de 2070.

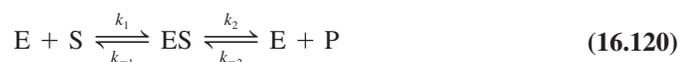
Para mayor información sobre el agotamiento del ozono, véanse J. W. Anderson *et al.*, *Science*, **251**, 39 (1991); O. B. Toon y R. P. Turco, *Scientific American*, junio de 1991, pp. 68-74; P. Hamill y O. B. Toon, *Physics Today*, diciembre de 1991, pp. 34-42; S. Solomon, *Rev. Geophys.*, **37**, 275 (1999).

## 16.17 CATÁLISIS ENZIMÁTICA

La mayoría de las reacciones que ocurren en los organismos vivos se catalizan por moléculas llamadas **enzimas**. La mayoría de las enzimas son proteínas. (Ciertas moléculas de ARN también actúan como enzimas.) Una enzima tiene acción específica con un sustrato específico. Muchas enzimas catalizan sólo la conversión de un reactivo particular en un producto particular (y la reacción inversa); otras enzimas catalizan sólo cierta clase de reacciones (por ejemplo, la hidrólisis de ésteres). Las enzimas aceleran las velocidades de reacción de manera muy sustancial, y en su ausencia la mayor parte de las reacciones bioquímicas ocurre a velocidades insignificantes. La molécula sobre la cual actúa una enzima se llama **sustrato**. El sustrato se une a un *sitio activo* específico en la enzima para formar un **complejo enzima-sustrato**. Mientras se une a la enzima, el sustrato se convierte en producto, el cual luego se libera desde la enzima. Algunos venenos fisiológicos actúan al unirse a un sitio activo de una enzima, con lo que bloquean (o *inhiben*) la acción de la enzima. La estructura de un inhibidor puede asemejarse a la estructura del sustrato de la enzima. El cianuro actúa bloqueando a la enzima citocromo oxidasa de una célula.

La *Escherichia* unicelular es una bacteria que florece en el colon humano, contiene alrededor de 2 500 enzimas y un total de  $10^6$  moléculas.

Hay muchos esquemas posibles para la catálisis de enzimas, pero sólo se considerará el mecanismo más sencillo, el cual es



donde E es la enzima libre, S es el sustrato, ES es el complejo enzima-sustrato y P es el producto. La reacción total es  $\text{S} \rightarrow \text{P}$ . La enzima se consume en la etapa 1 y se regenera en la etapa 2.

En la mayoría de los estudios experimentales sobre cinética de enzimas, la concentración de enzimas es mucho menor que la concentración de sustrato:  $[\text{E}] \ll [\text{S}]$ . Por consiguiente, la concentración de los intermediarios ES es mucho menor que la de S, y es posible usar la aproximación  $d[\text{ES}]/dt = 0$ . Por lo general, la reacción se sigue sólo hasta un pequeño porcentaje de conversión de la velocidad inicial. Por tanto, [P] será muy pequeña y se debe ignorar el paso -2, pues su velocidad es insignificante en las primeras etapas de la reacción. Se tiene

$$d[\text{ES}]/dt = 0 = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] \quad (16.121)$$

Si  $[\text{E}]_0$  es la concentración inicial de enzimas, entonces  $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$ . Como la concentración de enzimas  $[\text{E}]$  durante la reacción por lo general no se conoce mientras que  $[\text{E}]_0$  se conoce, se sustituye  $[\text{E}]$  por  $[\text{E}]_0 - [\text{ES}]$ :

$$0 = ([\text{E}]_0 - [\text{ES}])k_1[\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}]} [\text{E}]_0 \quad (16.122)$$

La velocidad de reacción es  $r = d[\text{P}]/dt = k_2[\text{ES}]$  (pues se ignora el paso -2) y (16.122) resulta en

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{S}]}{k_1 [\text{S}] + k_{-1} + k_2} [\text{E}]_0 \quad (16.23)$$

Se establece  $[\text{S}]$  igual a su concentración inicial  $[\text{S}]_0$  y se obtiene como velocidad inicial  $r_0$

$$r_0 = \frac{k_1 k_2 [\text{S}]_0 [\text{E}]_0}{k_1 [\text{S}]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \quad (16.24)$$

donde la **constante de Michaelis**  $K_M$  se define por medio de  $K_M \equiv (k_{-1} + k_2)/k_1$ . El recíproco de (16.124) es

$$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{k_2 [\text{E}]_0} \frac{1}{[\text{S}]_0} + \frac{1}{k_2 [\text{E}]_0} \quad (16.125)$$

La ecuación (16.124) es la **ecuación de Michaelis-Menten**, y la (16.125), la *ecuación Lineweaver-Burk*. Se mide  $r_0$  para varios valores de  $[\text{S}]_0$  con  $[\text{E}]_0$  mantenida fija. Las constantes  $k_2$  y  $K_M$  se encuentran a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la gráfica de  $1/r_0$  contra  $1/[\text{S}]_0$ , pues se conoce  $[\text{E}]_0$ . En estricto sentido,  $r_0$  no es la velocidad en  $t = 0$ , pues hay un corto periodo de inducción antes de que se establezcan las condiciones del estado estable. Sin embargo, el periodo de inducción es por lo general demasiado breve para detectarse.

En la figura 16.21 se grafica  $r_0$  en (16.124) contra  $[\text{S}]_0$  para  $[\text{E}]_0$  fija. En el límite de alta concentración del sustrato, virtualmente toda la enzima está en la forma del complejo ES, y la velocidad se vuelve un máximo que es independiente de la concentración del sustrato. La ecuación (16.124) da  $r_{0,\text{máx}} = k_2[\text{E}]_0$  para  $[\text{S}]_0 \gg K_M$ . En bajas concentraciones de sustrato, (16.124) resulta en  $r_0 = (k_2/K_M)[\text{E}]_0[\text{S}]_0$ , y la reacción es de segundo orden. La ecuación (16.124) predice que  $r$  es siempre proporcional a  $[\text{E}]_0$  en tanto  $[\text{E}]_0 \gg [\text{S}]_0$ , por lo que se cumplen las condiciones. El uso de  $r_{0,\text{máx}} = k_2[\text{E}]_0$  en (16.124) produce

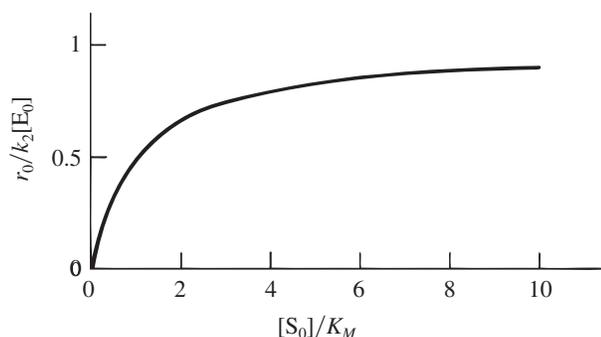
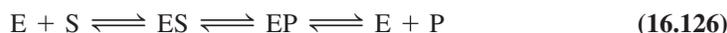
$$r_0 = \frac{r_{0,\text{máx}}[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}, \quad r_{0,\text{máx}} = k_2[\text{E}]_0$$

Cuando  $[\text{S}]_0$  es igual a  $K_M$ , se ve que  $r_0 = \frac{1}{2}r_{0,\text{máx}}$ , por lo que  $K_M$  es igual a la concentración del sustrato en la cual  $r_0$  tiene la mitad de su máximo valor posible.

La cantidad  $r_{0,\text{máx}}/[\text{E}]_0$  es el **número de recambio** (o **constante catalítica**  $k_{\text{cat}}$ ) de la enzima. El número de recambio es el número máximo de moles de producto producido en una unidad de tiempo por 1 mol de enzima, y también es el número máximo de moléculas de producto producido en la unidad de tiempo por una molécula de enzima. De acuerdo con el párrafo precedente,  $r_{0,\text{máx}} = k_2[\text{E}]_0$ , por lo que el número de recambio para el modelo simple (16.120) es  $k_2$  ( $k_{\text{cat}} = k_2$ ). Los números de recambio de enzimas varían de  $10^{-2}$  a  $10^6$  moléculas por segundo, con  $10^3 \text{ s}^{-1}$  como valor habitual. Una molécula de la enzima anhidrasa carbónica deshidrata  $6 \times 10^5$  moléculas de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  por segundo; la reacción  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq})$  es importante en la excreción de  $\text{CO}_2$  de los capilares de los pulmones. En comparación, una velocidad de recambio típica en catálisis heterogénea (sección 16.19) es  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Si bien muchos estudios experimentales sobre cinética de enzimas dan una ley de velocidad de acuerdo con la ecuación de Michaelis-Menten, el mecanismo (16.120) es en extremo

simplificado. Por un lado, hay mucha evidencia de que, en tanto que el sustrato está ligado a la enzima, éste por lo general experimenta un cambio químico antes de liberarse como producto. Por consiguiente, un mejor modelo es



**Figura 16.21**

Velocidad inicial contra concentración inicial de sustrato para el mecanismo de Michaelis-Menten.

El modelo (16.126) da una ley de velocidad que tiene la misma forma que la ecuación de Michaelis-Menten, pero las constantes  $k_2$  y  $K_M$  se sustituyen por constantes con diferentes importancias. Otro defecto de (16.120) es que toma la reacción catalítica como  $S \rightleftharpoons P$ , mientras que la mayoría de las reacciones catalizadas por enzimas implican dos sustratos y dos productos:  $A + B \rightleftharpoons P + Q$ . La enzima tiene entonces dos sitios activos, uno por cada sustrato. Con dos sustratos, hay muchos mecanismos posibles. Para detalles, véase A. R. Schulz, *Enzyme Kinetics*, Cambridge Univ. Press, 1994.

Las reacciones enzimáticas son muy rápidas, pero se estudian con métodos “clásicos” al mantener  $[E]$  y  $[S]$  muy bajas. Los valores típicos son  $[E] = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  y  $[S] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . El cociente  $[S]/[E]$  debe ser grande para asegurar condiciones del estado estable. Los métodos modernos para estudiar reacciones rápidas (por ejemplo, flujo rápido, relajación) proporcionan más información que los métodos clásicos, pues se determinan las constantes de velocidad para etapas individuales en un mecanismo multietapa.

En una reacción controlada por difusión entre una enzima y un sustrato en solución, las ecuaciones (16.111) y (16.113) deben modificarse para permitir que el sitio activo en una enzima sea sólo una pequeña porción de una molécula grande. Se han propuesto varios modelos que predicen constantes de velocidad de enzima-sustrato controladas por difusión en el intervalo de  $10^8$  a  $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en agua a temperatura ambiente [K. E. van Holde, *Biophys. Chem.*, **101-102**, 249 (2002); S. C. Blacklow *et al.*, *Biochemistry*, **27**, 1 158 (1988)]. Cuando  $[S]_0 \ll K_M$  en (16.124), la velocidad es  $r_0 = (k_2/K_M)[E]_0[S]_0$ . En muchas reacciones catalizadas por enzimas,  $k_2/K_M$  está en el intervalo controlado por difusión de  $10^{9\pm 1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o cerca de él. Para probar si estas reacciones están controladas por difusión, se añade un compuesto químico a la solución que incrementa la viscosidad de esta última y se ve si la constante de velocidad es inversamente proporcional a la viscosidad, según predice (16.114). Tales experimentos indican que muchas reacciones catalizadas por enzimas son controladas por difusión [M. G. Snider *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 586 (2004)].

## 16.18 ADSORCIÓN DE GASES EN SÓLIDOS

Como antecedente para el estudio de la catálisis heterogénea (sección 16.19), se considerará primero la adsorción de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido. La importancia industrial de la actividad catalítica de sólidos, como los finamente divididos Pt, Pd y Ni, resulta de la adsorción de gases. Los gases comunes en los estudios de adsorción incluyen He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>. Los sólidos más usados incluyen metales, óxidos metálicos, gel de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) y carbono en forma de carbón vegetal. El sólido sobre cuya superficie ocurre la adsorción se llama **adsorbente**. El gas adsorbido es el **adsorbato**. La adsorción ocurre en la interfase sólido-gas y tiene que distinguirse de la absorción, en la cual el gas penetra a través del volumen de la fase sólida. Un ejemplo de absorción es la reacción del vapor de agua con el CaCl<sub>2</sub> anhidro para formar un compuesto hidrato.

Una complicación en los estudios gas-sólido es que las superficies de los sólidos son rugosas y es difícil determinar el área superficial de un sólido de manera confiable.

### Quimisorción y adsorción física

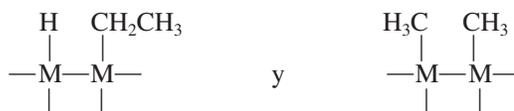
La adsorción en sólidos se clasifica en **adsorción física** (o *fisisorción*) y *adsorción química* (o **quimisorción**). La línea divisoria entre las dos no siempre es clara. En la adsorción física, las moléculas de gas se mantienen en la superficie del sólido mediante fuerzas intermoleculares relativamente débiles de Van der Waals. En la quimisorción ocurre una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene en la superficie mediante enlaces químicos relativamente fuertes.

La adsorción física es no específica. Por ejemplo, el  $N_2$  se adsorbe físicamente sobre cualquier sólido en tanto la temperatura sea lo bastante baja. La quimisorción es similar a las reacciones químicas ordinarias en que es muy específica. Por ejemplo, el  $N_2$  se quimisorbe a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Ag, Cu o Pb. El Au sólido quimisorbe  $O_2$ ,  $C_2H_2$  y CO pero no  $H_2$  y  $CO_2$  o  $N_2$ .

Los cambios de entalpía para la quimisorción suelen ser mucho mayores en magnitud que aquellos para la adsorción física. Por lo común,  $\Delta H_m$  para la quimisorción se encuentra en el intervalo  $-40$  a  $-800$  kJ/mol ( $-10$  a  $-200$  kcal/mol), en tanto que  $\Delta H_m$  para adsorción física suele ir de  $-4$  a  $-40$  kJ/mol ( $-1$  a  $-10$  kcal/mol), similar a las entalpías de condensación de gases. En la quimisorción pueden romperse enlaces químicos, así como formarse (por ejemplo,  $H_2$  se quimisorbe en metales como átomos de H). Por tanto, cabría esperar que  $\Delta H$  mostrara valores tanto positivos como negativos en la quimisorción, similar a  $\Delta H$  en reacciones químicas ordinarias. Sin embargo, se espera que  $\Delta S$  para la quimisorción de un gas en un sólido sea negativa, de modo que  $\Delta H$  de quimisorción debe ser significativamente negativa para que  $\Delta G$  sea negativa y se produzca una cantidad significativa de quimisorción. Una excepción es la quimisorción de  $H_2(g)$  en vidrio. Aquí, los dos moles de átomos de H adsorbidos formados a partir de un mol de  $H_2(g)$  tienen movilidad sustancial sobre la superficie del sólido y entropía mayor que  $H_2(g)$ , y  $\Delta H$  de la quimisorción es un poco positiva; véase J. H. de Boer, *Adv. Catal.*, **9**, 472 (1957).

En la quimisorción, una vez que una monocapa de gas adsorbido cubre la superficie del sólido, no es posible que ocurran reacciones químicas adicionales entre el gas (especie B) y el sólido (especie A). En la adsorción física, una vez que se forma la monocapa, las interacciones intermoleculares entre las moléculas B adsorbidas en la monocapa y las moléculas B en fase gaseosa provocan la formación de una segunda capa de gas adsorbido. El cambio de entalpía para la formación de la primera capa de moléculas adsorbidas físicamente se determina por las fuerzas intermoleculares sólido-gas (A-B), en tanto que el cambio de entalpía para la formación de la segunda, tercera, ... capas adsorbidas físicamente se determina por las fuerzas intermoleculares B-B y es casi la misma que la  $\Delta H$  de condensación del gas B en un líquido. Aunque sólo se adsorbe químicamente una capa, a veces ocurre la adsorción física de las capas superiores en la parte superior de una monocapa quimisorbida.

Se han determinado las reacciones químicas que ocurren con la quimisorción en varios sistemas. Cuando se quimisorbe  $H_2$  en metales, se forman átomos de H en la superficie y se enlazan a átomos del metal, como se demuestra con el hecho de que los metales que quimisorben  $H_2$  catalizan la reacción de intercambio  $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ . La quimisorción de  $C_2H_6$  en metales ocurre sobre todo por una ruptura de un enlace C—H, y en un grado insignificante por la ruptura del enlace C—C; la evidencia de lo anterior proviene de una comparación de las velocidades de intercambio catalizado por metal y las de reacciones de *cracking*  $C_2H_6 + D_2 \rightarrow C_2H_5D + HD$  y  $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ . Las estructuras quimisorbidas son



donde M es un átomo metálico superficial. La quimisorción de  $CO_2$  en óxidos metálicos ocurre probablemente con la formación de iones carbonato:  $CO_2 + O^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$ . La comparación del espectro infrarrojo del CO quimisorbido en metales con aquellos de compuestos de carbonilo metálico sugiere que ocurre uno o ambos de los tipos de enlace que se muestran en la figura 16.22, según el metal que se use. En algunos casos, el carbono de una molécula de CO quimisorbida se enlaza simultáneamente a tres átomos M.

Especies como  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples se quimisorben sin disociación (**adsorción no disociativa** o **molecular**). En cambio, especies como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  suelen disociarse cuando se quimisorben (**adsorción disociativa**); para excepciones, véase la figura 19.32. Algunos gases (por ejemplo,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) experimentan adsorción tanto disociativa como no disociativa, según el adsorbente.

La figura 16.23a) muestra el  $\text{H}_2$  físicamente adsorbido sobre la superficie del metal  $\text{M}$ . La figura 16.23b) muestra el  $\text{H}_2$  quimisorbido de manera disociativa sobre  $\text{M}$ .

### Isotermas de adsorción

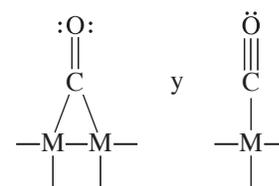
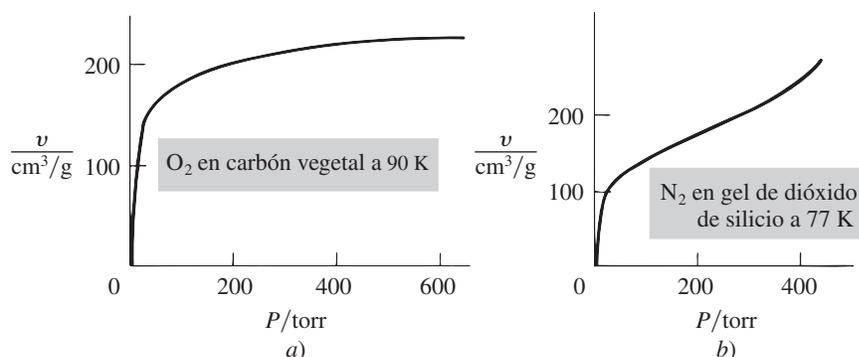
En condiciones normales, la superficie de un sólido se cubre con especies adsorbidas (como carbono, hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua) provenientes sobre todo de los gases atmosféricos. Un estudio de adsorción de sólido-gas requiere una superficie sólida limpia en un principio. Para producir una superficie limpia, se puede calentar fuertemente el sólido al alto vacío, procedimiento denominado *desgasificación*. Sin embargo, dicho calentamiento quizá no desorba toda la contaminación de la superficie. Un mejor procedimiento consiste en vaporizar el sólido al vacío y condensarlo como una película delgada sobre una superficie sólida. Otro método de limpieza es bombardear la superficie con iones  $\text{Ar}^+$ . Otra manera es hendir un cristal en vacío para producir una superficie limpia.

En estudios de adsorción, la cantidad de gas adsorbido en una temperatura dada se mide como función de la presión del gas  $P$  en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene al adsorbente está en un baño a temperatura constante y está separado mediante una llave de paso del gas adsorbato. El número de moles  $n$  de gas adsorbido por una muestra sólida se calcula (con la ley de gas ideal) del cambio de presión del gas observado cuando la muestra se expone al gas o al observar el estiramiento de un resorte a partir del cual se suspende el contenedor del adsorbente. (Otros dispositivos para medir cambios de masa muy pequeños son una electrobalanza y una microbalanza de cristal de cuarzo.)

Al repetir el experimento con diferentes presiones iniciales, se genera una serie de valores de moles adsorbidos  $n$  contra la presión de gas en equilibrio  $P$  a temperatura fija del adsorbente. Si  $m$  es la masa del adsorbente, una gráfica de  $n/m$  (los moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente) contra  $P$  en  $T$  fija es una **isoterma de adsorción**. Por razones polémicas, tradicionalmente se grafican las isotermas de adsorción con la cantidad adsorbida expresada como volumen de gas  $v$  (corregido a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm) adsorbido por gramo de adsorbente.  $v$  es directamente proporcional a  $n/m$ . La figura 16.24 muestra dos isotermas típicas.

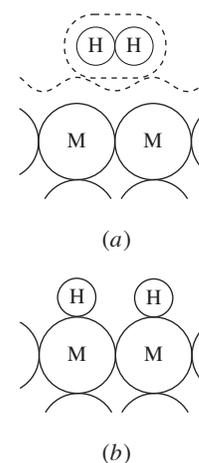
Para  $\text{O}_2$  sobre carbón vegetal a 90 K (figura 16.24a), la cantidad absorbida aumenta con  $P$  hasta alcanzar un valor límite. Se dice que esta isoterma es de tipo I, y su interpretación es que, en el límite de adsorción, la superficie del sólido se cubre con una monocapa de moléculas de  $\text{O}_2$ , después de lo cual ya no se adsorbe más  $\text{O}_2$ . Las isotermas tipo I son frecuentes en la quimisorción. La isoterma en la figura 16.24b) es de tipo II. En este caso, después de que la formación de una capa de gas adsorbido está sustancialmente completa, incrementos adicionales en la presión de gas causan la formación de una segunda capa de moléculas adsorbidas, después una tercera capa, etc. (adsorción multicapa). Las isotermas tipo II son comunes en la adsorción física.

En 1918, Langmuir obtuvo la ecuación de una isoterma con un modelo simple de una superficie sólida. Supuso que el sólido tiene una superficie uniforme, que las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí, que las moléculas adsorbidas se localizan en sitios específicos y que sólo se adsorbe una monocapa.



**Figura 16.22**

$\text{CO}$  quimisorbido sobre una superficie metálica.



**Figura 16.23**

a)  $\text{H}_2$  físicamente adsorbido sobre una superficie metálica. Las líneas discontinuas se trazan con los radios de Van der Waals de los átomos. b)  $\text{H}_2$  quimisorbido de manera disociativa sobre una superficie metálica.

**Figura 16.24**

a) Isooterma de adsorción de  $\text{O}_2$  sobre carbón vegetal a 90 K. b) Isooterma de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre gel de dióxido de silicio a 77 K.

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción de moléculas de la superficie son iguales. Sea  $N$  el número de sitios de adsorción sobre una superficie sólida descubierta. (Por ejemplo, en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  sobre un óxido metálico para producir  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $N$  es el número de iones de óxido en la superficie.) Sea  $\theta$  la fracción de sitios de adsorción ocupados por el adsorbato en el equilibrio. La velocidad de desorción es proporcional al número  $\theta N$  de moléculas adsorbidas y es igual a  $k_d \theta N$ , donde  $k_d$  es una constante en temperatura fija. La velocidad de adsorción es proporcional a la tasa de choques de las moléculas en fase gaseosa con sitios de adsorción no ocupados, pues sólo se puede formar una monocapa. La tasa de choques de las moléculas de gas con la superficie es proporcional a la presión del gas  $P$  [ecuación (14.56)], y el número de sitios no ocupados es  $(1 - \theta)N$ . La velocidad de adsorción es por tanto  $k_a P(1 - \theta)N$ , donde  $k_a$  es una constante con  $T$  fija. Al igualar las velocidades de adsorción y desorción, y despejar  $\theta$ , se obtiene

$$k_a P(1 - \theta)N = k_d \theta N$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{donde } b(T) \equiv k_a/k_d \quad (16.127)$$

Como las constantes de velocidad  $k_a$  y  $k_d$  dependen de la temperatura,  $b$  depende de  $T$ . La fracción de sitios ocupados  $\theta$  a una presión dada  $P$  es igual a  $v/v_{\text{mon}}$ , donde  $v$  es el volumen adsorbido a  $P$  (como se definió antes) y  $v_{\text{mon}}$  es el volumen adsorbido en el límite de presión alta cuando una monocapa cubre la superficie completa. La ecuación (16.127) se convierte en

$$v = \frac{v_{\text{mon}} b P}{1 + b P} \quad (16.128)$$

La forma de la **isoterma de Langmuir** (16.128) se asemeja a la figura 16.24a). En el límite de  $P$  baja se ignora  $bP$  en el denominador en (16.127) y  $\theta$  aumenta de manera lineal con  $P$ , de acuerdo con  $\theta \approx bP$ . En el límite de  $P$  alta,  $\theta \rightarrow 1$ . La figura 16.25 se grafica  $\theta$  contra  $P$  de acuerdo con la isoterma de Langmuir (16.127) para varios valores de  $b$ . (Compare esta figura con la 16.26.)

Para probar si (16.128) se ajusta a un conjunto dado de datos, se toma el recíproco de cada lado para dar  $1/v = 1/v_{\text{mon}} b P + 1/v_{\text{mon}}$ . Una gráfica de  $1/v$  contra  $1/P$  da una línea recta si se cumple la isoterma de Langmuir. Se encuentra que esta última funciona razonablemente bien en muchos (desde luego no en todos) casos de quimisorción.

Al obtener la isoterma de Langmuir, se supuso que sólo un gas se quimisorbe y que esta adsorción es no disociativa. Si dos gases A y B experimentan adsorción no disociativa sobre la misma superficie, las suposiciones de Langmuir producen (problema 16.101)

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{y} \quad \frac{v}{v_{\text{mon}}} = \frac{b_A P_A + b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (16.129)$$

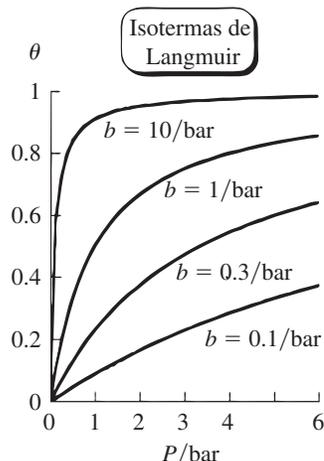
donde  $\theta_A$  es la fracción de sitios de adsorción ocupados por moléculas A, y  $b_A$  y  $b_B$  son constantes.

Si un gas se adsorbe de manera disociativa de acuerdo con  $\text{A}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{A}(\text{ads})$  (donde *ads* significa adsorbido), la isoterma de Langmuir se convierte en (problema 16.107)

$$\theta = \frac{b^{1/2} P^{1/2}}{1 + b^{1/2} P^{1/2}} \quad (16.130)$$

La mayoría de las suposiciones de Langmuir son falsas. Las superficies de la mayoría de los sólidos no son uniformes, y la velocidad de desorción depende de la ubicación de la molécula adsorbida. La fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes es a menudo sustancial, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción con el aumento de  $\theta$ . Existe mucha evidencia de que las moléculas adsorbidas se mueven sobre la superficie. Esta movilidad es mucho mayor para moléculas adsorbidas físicamente que para aquellas quimisorbidas, y aumenta cuando  $T$  se incrementa.

La adsorción multicapa es común en la adsorción física. Así, la deducción de Langmuir de (16.128) no puede tomarse muy en serio. Las derivaciones de la mecánica estadística de la isoterma de Langmuir requieren unas cuantas suposiciones más que la deducción de Langmuir.



**Figura 16.25**

Isotermas de Langmuir de grado de recubrimiento contra presiones de gas con varios valores del cociente de constantes de velocidad  $b \equiv k_a/k_d$ . En  $bP = 1$ , la superficie está cubierta en 50%.

## La isoterma de Freundlich

$$v = kP^a \quad (16.131)$$

donde  $k$  y  $a$  son constantes (con  $0 < a < 1$ ), se sugirió sobre bases empíricas en el siglo XIX. La ecuación (16.131) da  $\log v = \log k + a \log P$ . La ordenada al origen y la pendiente de una gráfica de  $\log v$  contra  $\log P$  da  $\log k$  y  $a$ . La isoterma de Freundlich se obtiene al modificar las suposiciones de Langmuir para permitir varios tipos de sitios de adsorción en el sólido, cada uno con un calor de adsorción diferente. La isoterma de Freundlich no es válida en presiones muy altas, pero con frecuencia es más exacta que la isoterma de Langmuir para presiones intermedias.

La ecuación de Freundlich se aplica a menudo a la adsorción de solutos de soluciones líquidas en sólidos. En este caso, la concentración de soluto  $c$  sustituye  $P$ , y la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente sustituye a  $v$ .

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se aplican sólo a isotermas tipo I. En 1938, Brunauer, Emmett y Teller modificaron las suposiciones de Langmuir para producir una isoterma correspondiente a la adsorción física multicapa (tipo II). Su resultado es

$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{\text{mon}}c} + \frac{c - 1}{v_{\text{mon}}c} \frac{P}{P^*} \quad (16.132)$$

donde  $v$  ya se definió,  $v_{\text{mon}}$  es el  $v$  correspondiente a una monocapa,  $c$  es una constante con  $T$  fija y  $P^*$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento. (Si  $P \geq P^*$ , el gas se condensa en un líquido.) Las constantes  $c$  y  $v_{\text{mon}}$  se obtienen de la pendiente y la ordenada al origen de una gráfica  $P/v(P^* - P)$  contra  $P/P^*$ . La isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ajusta bien para muchas isotermas de tipo II, en especial con presiones intermedias. Una vez que se obtiene  $v_{\text{mon}}$  de la isoterma BET, se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y se calcula el área superficial del adsorbente sólido mediante un valor estimado para el área superficial ocupada por una molécula adsorbida.

La adsorción es casi siempre exotérmica, y conforme aumenta la temperatura, la cantidad adsorbida con una  $P$  dada casi siempre disminuye, en concordancia con el principio de Le Châtelier. Véase la figura 16.26. A partir de un conjunto de isotermas, se puede observar la presión en cada isoterma que corresponde a un valor fijo de  $v$  y, en consecuencia, que corresponde a un grado de recubrimiento de superficie fijo  $\theta$ . Esto indica la variación de la presión  $P$  del gas en equilibrio con la superficie sólida con  $T$  a  $\theta$  fija. Siempre que el gas sea ideal, un análisis termodinámico da la siguiente relación entre estas variables (hay una deducción en Defay, Prigogine, Bellemans y Everett, pp. 48-50):

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = - \frac{\Delta \bar{H}_a}{RT^2} \quad (16.133)$$

donde  $\Delta \bar{H}_a$ , la entalpía diferencial molar de adsorción, es igual a  $dH/dn$ , donde  $dH$  es el cambio infinitesimal de entalpía cuando se adsorben  $dn$  moles con grado de recubrimiento  $\theta$ . Igual que el calor diferencial de solución (sección 9.4) depende de la concentración de la solución,  $\Delta \bar{H}_a$  depende del grado de recubrimiento  $\theta$  de la superficie. Advierta la semejanza de (16.133) con la ecuación de Clausius-Clapeyron  $d \ln P/dT = \Delta_{\text{vap}} H_m / RT^2$  para la presión de vapor de un sólido o líquido en equilibrio con un gas ideal.

La cantidad  $-\Delta \bar{H}_a$  es la calor isostérico de adsorción, donde “isostérico” se refiere a la constancia de  $\theta$ . Una gráfica de  $\ln P$  contra  $1/T$  con  $\theta$  fija tiene una pendiente de  $\Delta \bar{H}_a/R$ , pues  $d(1/T) = -(1/T^2) dT$ . Se encuentra que  $|\Delta \bar{H}_a|$  suele disminuir de manera significativa cuando  $\theta$  aumenta (figura 16.27). Esto ocurre porque los sitios de enlace más fuertes tienden a llenarse primero y porque las repulsiones entre especies adsorbidas aumentan conforme crece  $\theta$ .

Además de estudiar las isotermas de adsorción, se obtiene información sobre adsorción al calentar un sólido cubierto con adsorbato y revisar la presión del gas desorbido cuando  $T$  aumenta, este proceso se denomina *desorción térmica*; véase la sección 16.19.

En la actualidad hay un crecimiento explosivo en investigación sobre las estructuras superficiales de sólidos y la estructura de sustancias adsorbidas en sólidos, temas importantes para la catálisis heterogénea y su uso en la microelectrónica.

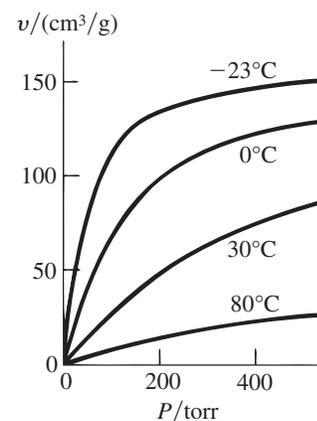


Figura 16.26

Isotermas de adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre carbón vegetal en diversas temperaturas.

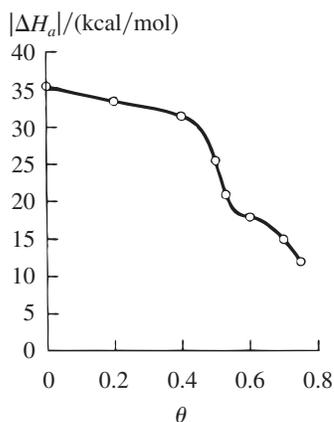


Figura 16.27

Calor de adsorción isostérico de CO en la superficie (111) de Pd.

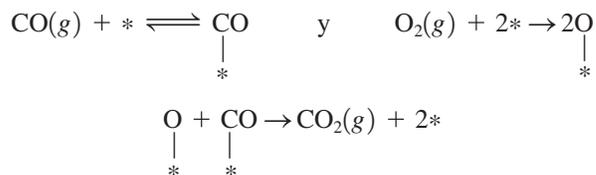
## 16.19 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Muchas reacciones químicas industriales se realizan en presencia de catalizadores sólidos. Ejemplos son la síntesis catalizada por Fe de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ ; el *cracking* catalizado con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de hidrocarburos de peso molecular relativamente alto en gasolina, y la oxidación catalizada por Pt (o catalizada por  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , que después reacciona con agua para producir  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , compuesto químico industrial líder (producción anual de EU,  $10^{11}$  lb). El catalizador líquido  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , depositado en tierra de diatomeas, se usa en la polimerización de alquenos.

La catálisis de estado sólido reduce de manera sustancial las energías de activación. Para  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ , la energía de activación es 44 kcal/mol para la reacción homogénea no catalizada, corresponde a 25 kcal/mol cuando se cataliza mediante Au y es de 14 kcal/mol cuando se cataliza por medio de Pt. También cambia el factor A.

Para que un catalizador sólido sea eficaz, uno o más de los reactivos debe quimisorberse en el sólido (sección 16.18). La adsorción física sólo es importante en catálisis heterogénea en unos cuantos casos especiales, como la recombinación de radicales.

Se conocen los mecanismos sólo de unas cuantas reacciones catalizadas heterogéneamente. Al describir dichos mecanismos, el sitio de adsorción se indica a menudo mediante un asterisco. Quizá la reacción catalizada de modo heterogéneo mejor entendida sea la oxidación de CO en un catalizador de Pt o Pd (reacción importante en los convertidores catalíticos de automóvil); el mecanismo es



donde las posibles estructuras para el CO adsorbido se muestran en la figura 16.22. Cada asterisco es un átomo metálico en la superficie del sólido. [En ciertas condiciones, esta reacción muestra oscilaciones en la velocidad debido a un cambio reversible en la estructura de la superficie del metal que se induce por el CO adsorbido; véase R. Imbihl y G. Ertl, *Chem. Rev.*, **95**, 697 (1995).]

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos o ácidos. Los catalizadores metálicos comunes son Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag y Cu. Muchos catalizadores metálicos son metales de transición con orbitales *d* parcialmente vacantes que sirven para enlazarse con las especies quimisorbidas. Los catalizadores de óxidos metálicos comunes son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son catalizadores ácidos comunes.

Un buen catalizador debe tener valores moderados de las entalpías de adsorción de los reactivos. Si  $|\Delta\bar{H}_{\text{ads}}|$  es muy pequeño, habrá poca adsorción y en consecuencia una reacción lenta. Si  $|\Delta\bar{H}_{\text{ads}}|$  es muy grande, los reactivos se mantendrán muy firmemente en sus sitios de adsorción y tendrán poca tendencia a reaccionar entre sí.

Para aumentar el área superficial expuesta, el catalizador se distribuye por lo común sobre la superficie de un *soporte* (o *portador*) poroso. Los soportes comunes son gel dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbono (en forma de carbón vegetal) y tierra de diatomeas. El soporte puede ser inerte o contribuir a la actividad catalítica.

La actividad de un catalizador puede incrementarse y su tiempo de vida extenderse mediante la adición de sustancias llamadas *promotoras*. El catalizador hierro en la síntesis de  $\text{NH}_3$  contiene pequeñas cantidades de los óxidos de K, Ca, Al, Si, Mg, Ti, Zr y V. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  actúa como barrera que previene que se unan diminutos cristales de Fe (resumiendo); la formación de cristales más grandes disminuye el área superficial y la actividad catalítica.

Pequeñas cantidades de ciertas sustancias que se enlazan con fuerza al catalizador lo inactivan (o *envenenan*). Es posible que estos venenos estén presentes como impurezas en los reactivos o quizá se formen como subproductos de la reacción. Los venenos catalíticos incluyen compuestos de S, N y P que tienen pares solitarios de electrones (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}$ ) y ciertos metales (por ejemplo, Hg, Pb, As). En virtud de que el plomo es un veneno catalítico, debe usarse la gasolina sin plomo en automóviles equipados con convertidores catalíticos que remueven los contaminantes del escape.

La cantidad de veneno necesario para eliminar la actividad de un catalizador suele ser mucho menor que la necesaria para cubrir por completo la superficie del catalizador. Esto indica que la actividad del catalizador se limita en gran medida a una fracción de los sitios de la superficie, llamados *sitios activos* (o *centros activos*). La superficie de un sólido no es lisa y uniforme, sino rugosa a escala atómica. La superficie de un catalizador metálico contiene saltos similares a escalones que unen planos relativamente lisos; los enlaces de hidrocarburos se rompen sobre todo en estos escalones y no sobre planos lisos.

Las siguientes etapas ocurren en reacciones de fase fluida catalizadas por sólidos: (1) difusión de moléculas del reactivo hacia la superficie del sólido; (2) quimisorción de al menos una especie de reactivo en la superficie; (3) reacción química entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes o entre una molécula adsorbida y moléculas de fase fluida que chocan con la superficie; (4) desorción de productos de la superficie; (5) difusión de productos en el fluido total. En reacciones entre dos moléculas adsorbidas, es posible que las moléculas adsorbidas en la superficie migren entre las etapas 2 y 3.

Un tratamiento general implica las velocidades de las cinco etapas y es complicado. En muchos casos, una de estas etapas es mucho más lenta que todas las demás, y sólo necesita considerarse la velocidad de la etapa lenta. Se considerarán sobre todo reacciones catalizadas por sólidos de gases donde la etapa 3 es mucho más lenta que las demás etapas.

Si la etapa 3 es entre especies quimisorbidas en la superficie, se dice que la reacción ocurre mediante un mecanismo de **Langmuir-Hinshelwood**. Si la etapa 3 implica una especie quimisorbida que reacciona con especies en fase fluida, el mecanismo se denomina de **Rideal-Eley**. Se cree que los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood son más comunes que los de Rideal-Eley.

La etapa 3 puede consistir en más de una reacción química elemental. Como suele desconocerse el mecanismo detallado de la reacción de la superficie, se adopta la suposición simplificada de tomar la etapa 3 como si consistiera en una sola reacción elemental unimolecular o bimolecular, o una reacción elemental lenta (determinante de velocidad) seguida por una o más etapas rápidas. Esta suposición puede compararse con la suposición del mecanismo en extremo simplificado (16.120) de la catálisis enzimática.

Como se supone que las velocidades de adsorción y desorción son mucho mayores que la velocidad de la reacción química para cada especie, se mantiene el equilibrio de adsorción-desorción para cada especie durante la reacción. Por tanto, es posible usar la isoterma de Langmuir (sección 16.18), la cual se obtiene al igualar las velocidades de adsorción y desorción para una especie dada. La isoterma de Langmuir supone una superficie uniforme, lo que está lejos de ser cierto en la catálisis heterogénea, por lo que el uso de la isoterma de Langmuir es otra simplificación extrema en el tratamiento.

La *velocidad de conversión*  $J$  de una reacción catalizada de manera heterogénea se define mediante (16.2) como  $\nu_B^{-1} dn/dt$ , donde  $\nu_B$  es el coeficiente estequiométrico (sección 4.8) de cualquier especie B en la reacción global. Como la reacción química ocurre en la superficie del catalizador,  $J$  será claramente proporcional al área superficial del catalizador  $\mathcal{A}$ . Sea  $r_s$  la **velocidad de conversión por unidad de área superficial** del catalizador. Entonces

$$r_s \equiv \frac{J}{\mathcal{A}} \equiv \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (16.134)$$

Si  $\mathcal{A}$  se desconoce, se usa la velocidad por unidad de masa del catalizador.

Suponga que la reacción elemental en la superficie es la etapa unimolecular  $A \rightarrow C + D$ . Entonces  $r_s$ , la velocidad de conversión por unidad de área superficial, será proporcional al número de moléculas A adsorbidas por unidad de área superficial ( $n_A/\mathcal{A}$ ), y ésta a su vez será proporcional a  $\theta_A$ , la fracción de sitios de adsorción ocupados por las moléculas A. Por tanto,  $r_s = k\theta_A$ , donde  $k$  es una constante de velocidad con unidades  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Como los productos C y D pueden competir con A por sitios de adsorción, se usa la forma de la isoterma de Langmuir que se aplica cuando se adsorbe más de una especie. La ecuación (16.129) generalizada a varias especies adsorbidas de manera no disociativa es

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (16.135)$$

donde la suma va sobre todas las especies. La ley de velocidad  $r_s = k\theta_A$  se convierte en

$$r_s = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D} \quad (16.136)$$

Si los productos se adsorben muy débilmente ( $b_C P_C$  y  $b_D P_D \ll 1 + b_A P_A$ ), entonces

$$r_s = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (16.137)$$

Los límites de baja y alta presión de (16.137) son

$$r_s = \begin{cases} kb_A P_A & \text{con } P \text{ baja} \\ k & \text{con } P \text{ alta} \end{cases}$$

Con  $P$  baja, la reacción es de primer orden, y con  $P$  alta, de orden cero. Con presión elevada, la superficie está por completo cubierta con A, por lo que un aumento en  $P_A$  no tiene efecto en la velocidad. Advierta la semejanza con los límites de bajo sustrato y alto sustrato de la ecuación de Michaelis-Menten (16.124). De hecho, las ecuaciones (16.124) y (16.137) tienen en esencia la misma forma. Compare también las figuras 16.21 y 16.24a). En la catálisis enzimática y la catálisis heterogénea hay un enlace hasta un número limitado de sitios activos.

La descomposición de  $\text{PH}_3$  catalizada por W a  $700^\circ\text{C}$  sigue la ley de velocidad (16.137), y es de primer orden por debajo de  $10^{-2}$  torr y de orden cero arriba de 1 torr. La descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  sobre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tiene  $r_s = kP_{\text{N}_2\text{O}}/(1 + bP_{\text{N}_2\text{O}} + cP_{\text{O}_2}^{1/2})$ ; esta ley de velocidad es similar a (16.136) salvo que  $P_{\text{O}_2}$  aparece a la potencia  $1/2$ , lo que indica adsorción disociativa de  $\text{O}_2$ ; compárela con la ecuación (16.130). El producto  $\text{O}_2$  se adsorbe como átomos de O y compite con  $\text{N}_2\text{O}$  por sitios activos, lo que inhibe la reacción.

Suponga que la reacción superficial elemental es bimolecular,  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , y ambos reactivos se adsorben en la superficie. En un líquido o gas, las moléculas se difunden a través del fluido hasta que chocan y posiblemente reaccionan, y la velocidad de reacción elemental es proporcional al producto de las concentraciones en volumen ( $n_A/V$ )( $n_B/V$ ). De igual manera, las moléculas de reactivos adsorbidas sobre una superficie sólida migran o se difunden de un sitio de adsorción al siguiente, hasta que se encuentren y posiblemente reaccionen, y la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones en la superficie ( $n_A/\mathcal{A}$ )( $n_B/\mathcal{A}$ ), lo que a su vez es proporcional a  $\theta_A\theta_B$ . Así,  $r_s = k\theta_A\theta_B$ . El uso de la isoterma de Langmuir (16.135) produce para especies adsorbidas en forma no disociativa

$$r_s = k \frac{b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2} \quad (16.138)$$

Suponga que el reactivo B se adsorbe con mucha mayor fuerza que todas las demás especies:  $b_B P_B \gg 1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D$ . Entonces,  $r_s = kb_A P_A/b_B P_B$ , y el reactivo B inhibe la reacción. Esta situación en apariencia paradójica se entiende al notar que, cuando el reactivo B se adsorbe de manera mucho más fuerte que el reactivo A, la fracción de superficie ocupada por A tiende a cero; en consecuencia,  $r_s = k\theta_A\theta_B$  tiende a cero. La velocidad máxima ocurre cuando los dos reactivos se adsorben de igual forma. Un ejemplo de inhibición por un reactivo es la reacción catalizada por Pt  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  (ya analizada en esta sección), cuya velocidad es inversamente proporcional a la presión de CO. El CO se enlaza también con más fuerza que el  $\text{O}_2$  al átomo de Fe en la hemoglobina, y por ello es un veneno fisiológico.

Para el mecanismo bimolecular de Rideal-Eley  $\text{A}(\text{ads}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{productos}$ , la velocidad es proporcional a  $\theta_A P_B$ , pues la tasa de choques de B con la superficie es proporcional a  $P_B$ . El uso de la isoterma de Langmuir (16.135) para  $\theta_A$  produce una ley de velocidad que difiere de (16.138).

La ley de velocidad para la síntesis de  $\text{NH}_3$  con catalizadores promovidos por hierro no puede ajustarse a una ecuación del tipo Langmuir. En este caso, la etapa determinante de velocidad es la adsorción disociativa de  $\text{N}_2$  (etapa 2 en el esquema anterior). Véase *Wilkinson*, pp. 246-247. En algunos casos, la desorción del producto es la etapa determinante de velocidad.

## Cinética de adsorción, desorción y migración superficial de gases en sólidos

Un entendimiento completo de la catálisis heterogénea requiere conocer la cinética de adsorción, desorción y migración superficial.

La velocidad  $r_{\text{ads}} = -(1/\mathcal{A})(dn_{\text{B}(g)}/dt)$  de la reacción de adsorción  $\text{B}(g) \rightarrow \text{B}(ads)$  (adsorción no disociativa) o  $\text{B}(g) \rightarrow \text{C}(ads) + \text{D}(ads)$  (adsorción disociativa) es  $r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}f(\theta)[\text{B}(g)]$ , donde  $f(\theta)$  es una función de la fracción  $\theta$  de sitios de adsorción ocupados. En el tratamiento de Langmuir (sección 16.18),  $f(\theta) = 1 - \theta$  para adsorción no disociativa y  $(f(\theta) = 1 - \theta)^2$  para adsorción disociativa, donde se necesitan dos sitios de adsorción vacantes adyacentes. La constante de velocidad de adsorción es  $k_{\text{ads}} = A_{\text{ads}}e^{-E_{a,\text{ads}}/RT}$ , donde  $E_{a,\text{ads}}$  es la energía de activación para la adsorción (la energía mínima que necesita una molécula B para ser adsorbida). En la mayoría de los gases comunes sobre superficies metálicas limpias, se encuentra que la quimisorción *no está activada*, lo que significa que  $E_{a,\text{ads}} \approx 0$ .

La tasa tan alta de choques de moléculas de gas con una superficie en presiones ordinarias y el hecho de que  $E_{a,\text{ads}}$  sea a menudo cero significa que la quimisorción es muy rápida en presiones ordinarias. Para estudiar su cinética, los gases contaminantes de fondo deben estar en presiones en extremo bajas ( $10^{-10}$  torr o menos), y la presión inicial del gas en estudio debe ser muy baja (por lo común,  $10^{-7}$  torr). Al verificar la presión contra el tiempo de contacto entre el gas y el sólido mantenido a una  $T$  fija, se puede medir la velocidad de adsorción.

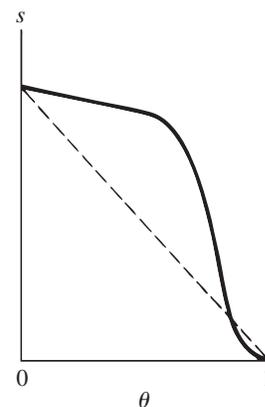
Las velocidades de adsorción suelen expresarse en términos del *coeficiente de unión* (*o probabilidad de unión*)  $s$ , definido como

$$s \equiv \frac{\text{velocidad de adsorción por unidad de área}}{\text{tasa de choques gas-sólido por unidad de área}} = \frac{r_{\text{ads}}}{P(2\pi MRT)^{-1/2}}$$

donde se usó la ecuación (14.56) (dividida entre  $N_A$  para convertirla de una tasa molecular a una tasa molar). La medición de  $r_{\text{ads}} \equiv -(1/\mathcal{A}) dn_{\text{B}(g)}/dt$  produce  $s$ . El coeficiente de unión  $s$  depende del gas, el sólido, la cara del cristal del sólido que se expone, la temperatura y el grado de recubrimiento  $\theta$  de la superficie.  $s$  se vuelve cero cuando  $\theta = 1$ , porque sólo se quimisorbe una monocapa. En el tratamiento de Langmuir (sección 16.18),  $s$  y  $r_{\text{ads}}$  se toman como proporcionales a  $1 - \theta$  para la adsorción no disociativa, aunque los datos experimentales suelen mostrar una dependencia más compleja de  $s$  respecto de  $\theta$  (figura 16.28).  $s(\theta)$  suele ser mayor que la expresión de Langmuir. Esto se explica al suponer que una molécula que golpea un sitio de adsorción ocupada puede fisorberse ahí y después migrar a un sitio vacante cercano donde se quimisorbe. Para  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{N}_2$  sobre metales limpios en temperaturas donde ocurre la quimisorción,  $s_0$ , el coeficiente de unión a cobertura de superficie cero ( $\theta = 0$ ), por lo común es de 0.1 a 1, pero en ocasiones es mucho más pequeña. En muchos casos,  $s_0$  disminuye o permanece aproximadamente igual con la temperatura creciente. En unos cuantos casos,  $s_0$  aumenta con  $T$ ; aquí, la quimisorción es activada:  $E_{a,\text{ads}} > 0$ .

La velocidad de la reacción de desorción  $\text{B}(ads) \rightarrow \text{B}(g)$  es  $r_{\text{des}} = -(1/\mathcal{A}) dn_{\text{B}(ads)}/dt = -d[\text{B}]_s/dt = k_{\text{des}}[\text{B}]_s$ , donde  $[\text{B}]_s \equiv n_{\text{B}(ads)}/\mathcal{A}$  es la concentración en la superficie de  $\text{B}(ads)$ . La constante de velocidad de desorción es  $k_{\text{des}} = A_{\text{des}}e^{-E_{a,\text{des}}/RT}$ , donde  $E_{a,\text{des}}$  es la energía de activación para la desorción. El tiempo de vida típico de  $\text{B}(ads)$  sobre la superficie se toma como la vida media  $t_{1/2} = 0.693/k_{\text{des}}$  para esta reacción de primer orden. En la desorción bimolecular  $\text{C}(ads) + \text{D}(ads) \rightarrow \text{B}(g)$ , se tiene  $r_{\text{des}} = -d[\text{C}]_s/dt = k_{\text{des}}[\text{C}]_s^2$ , desde  $[\text{D}]_s = [\text{C}]_s$ .

La cinética de desorción se estudia por medio de experimentos de *desorción térmica*. En este caso, un sólido con gas adsorbido se calienta a una velocidad de calentamiento conocida en un sistema al vacío, y se supervisa la presión del sistema contra el tiempo. Con un espectrómetro de masas se identifica el gas (o gases) desorbido(s). Si el incremento de temperatura es rápido ( $dT/dt$  en el intervalo de 10 a 1 000 K/s), se tiene *desorción de destello*, si es lento (10 K/min a 10 K/s), *desorción programada por temperatura*. El análisis de las curvas de desorción de  $P$  contra  $T$  (véase Gasser, pp. 67-71) da  $E_{a,\text{des}}$ . Como a menudo es difícil determinar  $A_{\text{des}}$  a partir de los datos, se supone con frecuencia un valor  $A_{\text{des}} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  para desorciones unimoleculares. Las curvas de desorción de  $P$  contra  $T$  muestran muchas veces más de un pico, lo que indica más de un tipo de enlace superficial, cada uno con su propia  $E_{a,\text{des}}$ . Recuerde el análisis en la sección 16.18 acerca del enlace CO en metales.



**Figura 16.28**

Curva habitual de probabilidad de unión contra grado de recubrimiento. La línea discontinua corresponde a la suposición de Langmuir de que  $s$  es proporcional a  $1 - \theta$ .

Para el caso común donde  $E_{a,ads}$  es cero, la relación (16.71) muestra que  $E_{a,des}$  es igual a  $-\Delta U_{ads}^{\circ}$ , que es aproximadamente igual al valor absoluto de la entalpía (calor) de adsorción.  $E_{a,des}$  puede depender de la cobertura superficial  $\theta$ .

La migración superficial de una especie adsorbida se estudia mediante microscopía de emisión de campo (Gasser, pp. 153-157), la cual permite seguir los movimientos de átomos individuales adsorbidos sobre una superficie metálica. Los resultados se expresan en términos de un coeficiente de difusión (sección 15.4)  $D$  para la migración superficial, donde  $D = D_0 e^{-E_{a,mig}/RT}$ , con  $E_{a,mig}$  como la energía de activación para la difusión superficial; ésta es la energía mínima que una especie adsorbida necesita para moverse a un sitio de adsorción adyacente. Para especies quimisorbidas,  $E_{a,mig}$  es por lo común de 10 a 20% de  $E_{a,des}$ , por lo que es mucho más fácil para las especies adsorbidas moverse de un sitio de adsorción a otro que ser desorbidas. El desplazamiento rms  $d$  en una dirección dada de una especie adsorbida en el tiempo  $t$  es  $d \approx (2Dt)^{1/2}$  [ecuación (15.32)].

## 16.20 RESUMEN

La velocidad  $r$  de la reacción homogénea  $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$  en un sistema con cambio de volumen y concentraciones insignificantes de intermediarios es  $r = (1/\nu_i) d[A_i]/dt$ , donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $A_i$  (negativo para reactivos y positivo para productos) y  $d[A_i]/dt$  es la velocidad de cambio en la concentración de  $A_i$ . La expresión para  $r$  como función de las concentraciones a temperatura fija se denomina la ley de velocidad. De manera más común, la ley de velocidad tiene la forma  $r = k[A]^\alpha[B]^\beta \cdots [L]^\lambda$ , donde la constante de velocidad  $k$  depende en gran medida de la temperatura (y muy poco de la presión) y  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  (los órdenes parciales) suelen ser enteros o mitades de enteros. El orden total es  $\alpha + \beta + \cdots + \lambda$ . Los órdenes parciales en la ley de velocidad pueden diferir de los coeficientes en la reacción química, y deben encontrarse mediante experimentos.

Las velocidades de reacción se miden siguiendo las concentraciones de especies contra tiempo mediante métodos físicos o químicos. Se aplican técnicas especiales (por ejemplo, sistemas de flujo, relajación, fotólisis de destello) para seguir reacciones muy rápidas.

En la sección 16.3 se integraron varias formas de la ley de velocidad. En reacciones de primer orden, la vida media es independiente de la concentración inicial de reactivo.

Si la ley de velocidad tiene la forma  $r = k[A]^n$ , el orden  $n$  se determina mediante el método de vida fraccionaria o el método de la gráfica de Powell. Al hacer que la concentración del reactivo A sea mucho menor que la de los demás reactivos (método de aislamiento), se reduce la ley de la velocidad a la forma  $r = j[A]^\alpha$ , y el orden parcial  $\alpha$  se encuentra mediante el método de vida fraccionaria o el de la gráfica de Powell. Los órdenes parciales también se encuentran a partir de los cambios en las velocidades iniciales producidos por cambios en las concentraciones iniciales de los reactivos. Una vez determinados los órdenes parciales, se evalúa la constante de velocidad a partir de la pendiente de la gráfica de línea recta apropiada.

La mayoría de las reacciones químicas son complejas, lo que significa que constan de una serie de etapas, cada una de las cuales se denomina reacción elemental. La serie de etapas recibe el nombre de mecanismo de la reacción. El mecanismo implica por lo general uno o más intermediarios de reacción que se producen en una etapa y se consumen en una etapa posterior.

La ley de velocidad para la reacción elemental  $aA + bB \rightarrow$  productos es  $r = k[A]^a[B]^b$  en un sistema ideal. La cantidad  $a + b$  (que puede ser 1, 2 o 3 en pocas ocasiones) es la molecularidad de la reacción elemental. La constante de equilibrio para una reacción elemental es igual al cociente de la constante de velocidad directa y la constante de velocidad inversa:  $k_c = k_f/k_b$ . Ninguno de estos enunciados es necesariamente cierto para una reacción compleja.

Para llegar a la ley de velocidad predicha por un mecanismo, se suele usar la etapa determinante de velocidad o la aproximación del estado estable. La aproximación de la etapa determinante de velocidad supone que el mecanismo contiene una etapa determinante de velocidad relativamente lenta. A esta etapa pueden preceder etapas que están cercanas al equilibrio y le pueden seguir etapas rápidas. Se iguala la velocidad total a la velocidad de la etapa determinante de velocidad (en tanto esta etapa tenga un número estequiométrico igual a 1) y se eliminan cualesquiera intermediarios de reacción de la ley de velocidad al despejar sus concentraciones mediante los equilibrios que preceden a la etapa determinante de velocidad. En la aproximación del estado estable se supone que, después de un breve periodo de inducción, la concentración de cada intermediario de reacción I es en esencia constante; se establece  $d[I]/dt = 0$ , se despeja [I] y con el resultado se encuentra la ley de velocidad.

Se dieron reglas para crear mecanismos consistentes con una ley de velocidad observada. Si la reacción tiene una etapa determinante de velocidad, entonces la composición total de reactivo de esta etapa se encuentra al sumar las especies en la ley de velocidad (regla 1 en la sección 16.6).

La dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad de reacciones elementales y reacciones más complejas se representa mediante la ecuación de Arrhenius  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , donde  $A$  y  $E_a$  son el factor pre-exponencial y la energía de activación de Arrhenius.

En reacciones unimoleculares, las moléculas reciben la energía necesaria para descomponerse o isomerizarse mediante activación de choques en estados de alta energía vibratoria. Una molécula activada pierde su energía vibratoria adicional en un choque o reacciona para formar productos.

Una reacción en cadena contiene una etapa de iniciación que produce un intermediario reactivo (a menudo es un radical libre), una o más etapas de propagación que consumen al intermediario reactivo, producen productos y regeneran al intermediario, y una etapa de terminación que consume al intermediario. Se analizó la cinética de la reacción en cadena de  $H_2 + Br_2$  y de la polimerización de adición de radical libre.

Para reacciones en soluciones líquidas, el solvente puede afectar de manera considerable la constante de velocidad. Cada encuentro entre dos especies que reaccionan A y B en solución implica muchos choques entre A y B mientras quedan atrapadas en una jaula circundante de moléculas del solvente. Si las moléculas A y B reaccionan cada vez que se encuentran, la velocidad de reacción se controla por la velocidad con la cual A y B se difunden una hacia la otra. Se presentaron las ecuaciones teóricas para las velocidades de tales reacciones controladas por difusión.

Un catalizador acelera la velocidad de una reacción pero no afecta la constante de equilibrio. El catalizador participa en el mecanismo de reacción pero se regenera sin cambio al final de la misma. El funcionamiento de organismos biológicos depende de la catálisis mediante enzimas. Se presentó un modelo simple (el modelo de Michaelis-Menten) de cinética de enzimas. Muchas reacciones industriales se realizan en presencia de catalizadores sólidos. Se usó la isoterma de Langmuir para racionalizar el comportamiento cinético observado en catálisis heterogénea. Se examinó la cinética de la adsorción gas-sólido, la migración superficial y la desorción.

Algunos tipos importantes de cálculos en este capítulo son:

- Cálculo de las cantidades de reactivos y productos presentes en un tiempo dado a partir de la ley de velocidad integrada y de la composición inicial.
- Determinación de los órdenes de reacción a partir de datos cinéticos.
- Determinación de la constante de velocidad a partir de datos cinéticos.
- Uso de la ecuación de Arrhenius  $k = Ae^{-E_a/RT}$  para calcular  $A$  y  $E_a$  a partir de datos de  $k$  contra  $T$ , o para calcular  $k(T_2)$  a partir de  $k(T_1)$  y  $A$  y  $E_a$ .
- Cálculo de  $\langle GP \rangle$  en polimerizaciones de adición de radicales.
- Cálculo de  $k$  para una reacción controlada por difusión.
- Cálculo de los parámetros en la ecuación de Michaelis-Menten (16.124) a partir de datos de velocidad contra concentración.
- Cálculo de las constantes en la isoterma de Langmuir (16.128) a partir de una gráfica de  $1/v$  contra  $1/P$ .
- Cálculo de áreas superficiales de sólidos mediante la isoterma BET (16.132) y datos de adsorción.
- Cálculo de calores isostéricos de adsorción a partir de la ecuación (16.133).

## LECTURAS ADICIONALES Y FUENTES DE DATOS

Moore y Pearson; Gardiner; Wilkinson; Nicholas; Laidler (1987); Espenson; Steinfeld, Francisco y Hase; Bamford y Tipper; Hague; Robinson y Holbrook; Bernasconi; Gasser; Allcock y Lampe, caps. 3 y 12; Billmeyer, cap. 3.

Constantes de velocidad, factores pre-exponenciales y energías de activación: Landolt-Börnstein, vol. II, pt. 5b, pp. 247-336; S. W. Benson y H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, *Nat. Bur. Stand. U.S. Publ. NSRDS-NBS 21*, 1970; A. F. Trotman-Dickenson y G. S. Milne, Tables of Bimolecular Gas Phase Reactions, *Nat. Bur. Stand. U.S. Publ. NSRDS-NBS 9*, 1967; E. T. Denisov, *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*, Plenum, 1974; J. Brandrup y E. H. Immergut (eds.), *Polymer Handbook*, 3a. ed., Wiley, 1989, sec. II; L. H. Gevantman y D. Garvin, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 213 (1973); R. F. Hampson y D. Garvin, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2317 (1977); N. Cohen y K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 531 (1983); **20**, 1211 (1991); R. Atkinson *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 521 (1997); **28**, 191 (1999). El National Institute of Standards and Technology tiene disponibles en línea a) la *NIST Chemical Kinetics Database* ([kinetics.nist.gov](http://kinetics.nist.gov)), la cual contiene datos relativos a más de 15 000 reacciones en fase gaseosa; b) la *NDRL/NIST Solution Kinetics Database* ([kinetics.nist.gov/solution](http://kinetics.nist.gov/solution)), la cual contiene datos sobre 10 800 reacciones que implican radicales en solución.

Coefficientes de unión, coeficientes de difusión superficial y energías de activación de desorción: Bamford y Tipper, vol. 19, pp. 42-49, 126-140, 158-162.

## PROBLEMAS

### Sección 16.1

**16.1** ¿Verdadero o falso? a) Toda reacción tiene un orden. b) Todas las constantes de velocidad tienen las mismas dimensiones. c) Las velocidades de reacciones homogéneas tienen las dimensiones de concentración divididas entre tiempo. d) Los órdenes parciales son siempre enteros. e) Las constantes de velocidad dependen de la temperatura. f) Los órdenes parciales nunca son negativos. g) Las constantes de velocidad nunca son negativas. h) Toda especie que aparece en la ley de velocidad de una reacción debe ser un reactivo o producto en esa reacción.

**16.2** Proporcione las unidades comunes de la constante de velocidad para a) una reacción de primer orden, b) una reacción de segundo orden y c) una reacción de tercer orden.

**16.3** Para la reacción  $2A + B \rightarrow$  productos, ¿cuál afirmación es cierta? a)  $dn_A/dt = 2 dn_B/dt$ ; b)  $2 dn_A/dt = dn_B/dt$ .

**16.4** Si la reacción  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  tiene  $d[H_2]/dt = -0.006$  mol/L-s en cierto instante, ¿cuál es el valor de  $d[N_2]/dt$  en ese instante?

**16.5** Para la reacción en fase gaseosa  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ , la constante de velocidad  $k$  es  $1.73 \times 10^{-5} s^{-1}$  a  $25^\circ C$ . La ley de velocidad observada es  $r = k[N_2O_5]$ . a) Calcule  $r$  y  $J$  para esta reacción en un recipiente de  $12.0 dm^3$  con  $P(N_2O_5) = 0.10 atm$  a  $25^\circ C$ . b) Calcule  $d[N_2O_5]/dt$  para las condiciones del inciso a). c) Calcule el número de moléculas de  $N_2O_5$  que se descomponen en 1 s para las condiciones de a). d) ¿Cuáles son  $k$ ,  $r$  y  $J$  para las condiciones de a) si la reacción se escribe  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ?

**16.6** Verifique que  $J = d\xi/dt$ , donde  $J$  es la velocidad de conversión y  $\xi$  es la extensión de la reacción.

**16.7** La concentración en número  $C_B$  de la especie B en una fase de volumen  $V$  se define como  $C_B = N_B/V$ , donde  $N_B$  es el número de moléculas B en la fase. Para la reacción (16.1) en un sistema con volumen constante, la velocidad de reacción  $r_C$  basada en las concentraciones en número se define como  $r_C \equiv -(1/b) dC_B/dt$  y la constante de velocidad de concentración en número  $k_C$  satisface

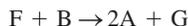
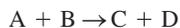
$$r_C = k_C C_A^\alpha C_B^\beta \cdots C_L^\lambda$$

Demuestre que  $k_C = k/N_A^{n-1}$  para una reacción de orden  $n$ , donde  $N_A$  es la constante de Avogadro. [Las unidades comunes de  $k_C$  son  $(cm^3)^{n-1} s^{-1}$ , la cual suele escribirse como  $(cm^3/molécula)^{n-1} s^{-1}$  por claridad; desde luego, "molécula" no es una unidad.]

**16.8** En cinética en fase gaseosa, algunas veces se usan presiones en vez de concentraciones en las leyes de velocidad. Suponga que para  $aA \rightarrow$  productos, se encuentra que  $-a^{-1} dP_A/dt = k_p P_A^n$ , donde  $k_p$  es una constante y  $P_A$  es la presión parcial de A. a) Demuestre que  $k_p = k(RT)^{1-n}$ . b) ¿Es válida esta relación para cualquier reacción de orden  $n$ ?

**16.9** Las reacciones 1 y 2 son cada una de primer orden y  $k_1 > k_2$  en cierta temperatura  $T$ . ¿Debe ser  $r_1$  mayor que  $r_2$  en  $T$ ?

**16.10** Para el mecanismo



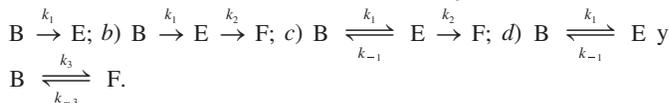
a) proporcione el número estequiométrico de cada etapa y de la reacción global, y b) clasifique cada especie como reactivo, producto, intermediario o catalizador.

**16.11** La reacción en fase gaseosa  $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$  tiene la constante de velocidad  $k = 2.0 \times 10^4 dm^3 mol^{-1} s^{-1}$  a  $300 K$ . ¿Cuál es el orden de esta reacción?

### Sección 16.3

**16.12** Para el esquema de reacción (16.35) con sólo A presente en un principio, trace las velocidades  $r_1$  y  $r_2$  de las reacciones 1 y 2 contra el tiempo.

**16.13** Para cada uno de los siguientes conjuntos de reacciones de primer orden, escriba expresiones para  $d[B]/dt$ ,  $d[E]/dt$  y  $d[F]/dt$  en términos de las constantes de velocidad y concentraciones. a)



**16.14** Para el esquema de reacción  $A \rightarrow B \rightarrow C$  donde las concentraciones de cualesquiera intermediarios son insignificantes, ¿cuál de los siguientes enunciados se cumple durante la reacción? a)  $[A] = -[B]$  b)  $\Delta[A] = -\Delta[B]$ ; c)  $\Delta[A] + \Delta[B] + \Delta[C] = 0$ .

**16.15** La reacción de primer orden  $2A \rightarrow 2B + C$  avanza 35% después de 325 s. a) Determine  $k$  y  $k_A$ , donde  $k_A$  se definió en (16.11). b) ¿Cuánto tardará la reacción en llegar a 70%? ¿Y a 90%?

**16.16** a) Con la información del problema 16.5 calcule la vida media de la descomposición de  $N_2O_5$  a  $25^\circ C$ . b) Calcule  $[N_2O_5]$  después de 24.0 horas si  $[N_2O_5]_0 = 0.010 mol dm^{-3}$  y el sistema está a  $25^\circ C$ .

**16.17** Deduzca la ley de velocidad integrada (16.24).

**16.18** Para la reacción en fase gaseosa  $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$ , la constante de velocidad  $k$  es  $38 dm^3 mol^{-1} s^{-1}$  a  $27^\circ C$ . La reacción es de primer orden en  $NO_2$  y de primer orden en  $F_2$ . a) Calcule el número de moles de  $NO_2$ ,  $F_2$  y  $NO_2F$  presentes después de 10.0 s si se mezclan 2.00 moles de  $NO_2$  con 3.00 moles de  $F_2$  en un recipiente de  $400 dm^3$  a  $27^\circ C$ . b) Para el sistema de a), calcule la velocidad de reacción inicial y la velocidad después de 10.0 s.

**16.19** La velocidad de decaimiento de un isótopo radioactivo cumple  $dN/dt = -\lambda N$ , donde  $N$  es el número de núcleos radioactivos presentes en el tiempo  $t$ , y el valor de la **constante de decaimiento**  $\lambda$  es diferente para núcleos distintos. Por analogía con las ecuaciones de cinética de primer orden, se tiene  $N = N_0 e^{-\lambda t}$  y  $\lambda t_{1/2} = 0.693$ , donde  $N_0$  es el número inicial de núcleos radioactivos y  $t_{1/2}$  es la vida media. La **actividad A** de la muestra radioactiva se define como el número de desintegraciones por segundo:  $A \equiv -dN/dt = \lambda N$ . a) Demuestre que  $A = A_0 e^{-\lambda t}$ . b) Una muestra de 1.00 g de  $^{226}Ra$  emite  $3.7 \times 10^{10}$  partículas alfa por segundo. Determine  $\lambda$  y  $t_{1/2}$ . Encuentre A después de 999 años. c) El único isótopo radioactivo que ocurre de manera natural de K es  $^{40}K$ , con vida media de  $1.28 \times 10^9$  años y una abundancia isotópica natural de 0.00117 por ciento. Encuentre la actividad de una muestra de 10.0 g de KCl y determine su actividad después de  $2.00 \times 10^8$  años.

**16.20** a) La ecuación diferencial  $dy/dx = f(x) + g(x)y$ , donde  $f$  y  $g$  son funciones de  $x$ , tiene como su solución

$$y = e^{w(x)} \left[ \int e^{-w(x)} f(x) dx + c \right], \quad w(x) \equiv \int g(x) dx$$

donde  $c$  es una constante arbitraria. Compruebe este resultado sustituyendo la solución propuesta en la ecuación diferencial. b) Con el resultado de a) resuelva la ecuación diferencial (16.39); use (16.37) para evaluar  $c$ .

**16.21** ¿El término “reversible” tiene el mismo significado en cinética que en termodinámica?

**16.22** Considere que la reacción  $aA \rightarrow$  productos tiene la ley de velocidad  $r = k[A]^2$ . Escriba la ecuación que da  $r$  de esta reacción como función del tiempo.

**16.23** Si la reacción  $A \rightarrow$  productos es de orden cero, trace  $[A]$  contra  $t$ .

**16.24** Respecto de la ley de velocidad  $r = k[A]^n$ , ¿para qué valores de  $n$  la reacción se termina en un tiempo finito?

**16.25** Sean  $\delta_{ab} \equiv a[B]_0 - b[A]_0$ ,  $\delta_{ac} \equiv a[C]_0 - c[A]_0$  y  $\delta_{bc} \equiv b[C]_0 - c[B]_0$ . Para la reacción  $aA + bB \rightarrow$  productos, demuestre que la ley de velocidad  $a^{-1} d[A]/dt = -k[A]^2[B]$  se integra en (emplee una tabla de integrales)

$$\frac{1}{\delta_{ab}} \left( \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = -kt$$

donde  $[B]$  está dada por (16.19). (Para  $aA + bB + cC \rightarrow$  productos, la ley de velocidad  $a^{-1} d[A]/dt = -k[A][B][C]$  se integra en

$$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{b}{\delta_{ab}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ac}\delta_{bc}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$$

aunque no vale la pena dedicar tiempo para obtenerla.)

## Sección 16.4

**16.26** a) Si  $r = k[A]^2[B]$  para una reacción, ¿por qué factor se multiplica la velocidad inicial si la concentración inicial A se multiplica por 1.5 y la concentración inicial B se triplica? b) Si al triplicar la concentración inicial A se multiplica la velocidad inicial por 27, ¿cuál es el orden respecto de A?

**16.27** Demuestre que, si  $r = k_A[A]^n$ , entonces

$$\log_{10} t_\alpha = \log_{10} \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1$$

$$t_\alpha = -(\ln \alpha)/k_A \quad \text{para } n = 1$$

donde  $t_\alpha$  es la vida fraccionaria.

**16.28** Para cada uno de los valores  $n$  en la figura 16.6, use una hoja de cálculo como Excel para calcular  $\alpha$  con valores espaciados estrechamente de  $\log_{10}\phi$  para el intervalo de  $-1$  a  $1.5$  para  $\log_{10}\phi$ . Después elija el tipo de gráfico de XY (Dispersión) con líneas continuas para preparar la curva maestra de la gráfica de Powell. También con una hoja de cálculo prepare una cuadrícula en blanco con la misma escala que su gráfica maestra.

**16.29** Para la descomposición de  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (especie A) a  $777$  K, el tiempo requerido para que  $[A]_0$  caiga hasta  $0.69[A]_0$  como función de  $[A]_0$  es:

$10^3[A]_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0.69}/\text{s}$	590	665	900	1140

a) Encuentre el orden de la reacción. b) Determine  $k_A$  en  $d[A]/dt = -k_A[A]^n$ .

**16.30** Se advirtió en la sección 16.4 que el método de prueba y error es deficiente para determinar órdenes de reacciones. Los datos para la descomposición de  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ , especie A, a  $155^\circ\text{C}$  son (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ):

$t/\text{min}$	0	3	6	9
$10^3[A]/c^\circ$	6.35	5.97	5.64	5.31
$t/\text{min}$	12	15	18	21
$10^3[A]/c^\circ$	5.02	4.74	4.46	4.22

a) Grafique  $\log_{10} 10^3[A]$  contra  $t$  y  $(10^3[A])^{-1}$  contra  $t$ , y vea si puede decidir cuál gráfica se acerca más a una lineal. b) Elabore una gráfica de Powell y vea si esto permite determinar el orden.

**16.31** La reacción  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{Br}^-$  en solución acuosa es de primer orden en  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  y de primer orden en  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . A  $37.5^\circ\text{C}$  se obtuvieron los siguientes datos (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  y  $1 \text{ ks} = 10^3 \text{ s}$ ):

$10^3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/c^\circ$	96.6	90.4	86.3	76.6	66.8
$t/\text{ks}$	0	1.110	2.010	5.052	11.232

La concentración inicial de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  fue de  $39.5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ . Encuentre la constante de velocidad mediante un método gráfico.

**16.32** En  $t = 0$  se introdujo butadieno en un recipiente vacío a  $326^\circ\text{C}$  y se siguió la reacción de dimerización en fase gaseosa  $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$  con volumen constante supervisando la presión  $P$ . Se obtuvieron los siguientes datos ( $1 \text{ ks} = 10^3 \text{ s}$ ):

$t/\text{ks}$	$P/\text{torr}$	$t/\text{ks}$	$P/\text{torr}$	$t/\text{ks}$	$P/\text{torr}$
0	632.0	1.751	535.4	5.403	453.3
0.367	606.6	2.550	509.3	7.140	432.8
0.731	584.2	3.652	482.8	10.600	405.3
1.038	567.3				

a) Encuentre el orden de la reacción con una gráfica de Powell o el método de vida fraccionaria. b) Evalúe la constante de velocidad.

**16.33** Las velocidades iniciales  $r_0$  para la reacción  $2A + C \rightarrow$  productos a  $300 \text{ K}$  con diferentes conjuntos de concentraciones iniciales son las siguientes (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ):

$[A]_0/c^\circ$	0.20	0.60	0.20	0.60
$[B]_0/c^\circ$	0.30	0.30	0.90	0.30
$[C]_0/c^\circ$	0.15	0.15	0.15	0.45
$100r_0/(c^\circ/\text{s})$	0.60	1.81	5.38	1.81

a) Suponga que la ley de velocidad tiene la forma (16.5) y determine los órdenes parciales. b) Evalúe la constante de velocidad. c) Explique por qué determinar una ley de velocidad y una constante de velocidad sólo con datos de velocidad inicial algunas veces da resultados erróneos (*Sugerencia*: Véase la sección 16.1.)

**16.34** Para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$ , un experimento con  $[A]_0 = 400 \text{ mmol dm}^{-3}$  y  $[B]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$  dio los siguientes datos (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ):

$t/\text{s}$	0	120	240	360	$\infty$
$10^4[C]/c^\circ$	0	2.00	3.00	3.50	4.00

y un experimento con  $[A]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$  y  $[B]_0 = 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$  dio

$10^{-3}t/\text{s}$	0	69	208	485	$\infty$
$10^4[C]/c^\circ$	0	2.00	3.00	3.50	4.00

Determine la ley de velocidad y la constante de velocidad. Los números se eligieron para simplificar la determinación de los órdenes.

**16.35** Para la reacción  $A \rightarrow$  productos, los datos para un experimento con  $[A]_0 = 0.600 \text{ mol dm}^{-3}$  son:

$t/\text{s}$	$[A]/[A]_0$	$t/\text{s}$	$[A]/[A]_0$
0	1	400	0.511
100	0.829	600	0.385
200	0.688	1000	0.248
300	0.597		

a) Determine el orden de la reacción. b) Encuentre la constante de velocidad.

**16.36** Para la reacción  $2A + B \rightarrow C + D + 2E$ , los datos para un experimento con  $[A]_0 = 800 \text{ mmol/L}$  y  $[B]_0 = 2.00 \text{ mmol/L}$  son

$t/\text{ks}$	8	14	20	30	50	90
$[B]/[B]_0$	0.836	0.745	0.680	0.582	0.452	0.318

y los datos para un experimento con  $[A]_0 = 600 \text{ mmol/L}$  y  $[B]_0 = 2.00 \text{ mmol/L}$  son

$t/\text{ks}$	8	20	50	90
$[B]/[B]_0$	0.901	0.787	0.593	0.453

Determine la ley de velocidad y la constante de velocidad.

**16.37** Para el ejemplo 16.3, determine con una hoja de cálculo  $k_A$  a) a partir de una regresión lineal de una gráfica  $1/[A]$  contra  $t$  y b) mediante un ajuste de mínimos cuadrados en los datos de  $[A]$  contra  $t$ , según se describe en el ejemplo 16.3. c) Repita en a) y b) para el ejercicio del ejemplo 16.3.

### Sección 16.5

**16.38** ¿Verdadero o falso? a) La ley de velocidad para la reacción elemental  $A + B \rightarrow \text{productos}$  en un sistema ideal debe ser  $r = k[A][B]$ . b) La ley de velocidad para la reacción compuesta  $C + D \rightarrow \text{productos}$  en un sistema ideal puede no ser  $r = k[C][D]$ .

**16.39** La constante de velocidad para la reacción en fase gaseosa  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$  es  $4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Con los datos del apéndice calcule la constante de velocidad a  $25^\circ\text{C}$  para  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ .

**16.40** Para la reacción elemental  $A + B \rightarrow 2C$  con constante de velocidad  $k$ , exprese  $d[A]/dt$  y  $d[C]/dt$  en términos de la velocidad de reacción  $r$ ; después exprese  $d[A]/dt$  y  $d[C]/dt$  en términos de  $k$  y de las concentraciones molares.

### Sección 16.6

**16.41** ¿Verdadero o falso? a) Si se conoce el mecanismo de una reacción, inclusive los valores de las constantes de velocidad elementales, se puede encontrar la ley de velocidad (suponiendo que se resuelven las ecuaciones diferenciales). b) Si se conoce la ley de velocidad de una reacción, se puede deducir cuál debe ser su mecanismo.

**16.42** Explique por qué la etapa  $Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+}$  no puede ocurrir en un mecanismo de reacción.

**16.43** Para el mecanismo dado en el ejemplo 16.7, explique por qué las afirmaciones  $k_1 > k_2$  o  $k_1 < k_2$  no tienen sentido.

**16.44** Diseñe otro mecanismo además de (16.56) que dé la ley de velocidad (16.55) para la reacción en el ejemplo 16.4 y que tenga una etapa determinante de velocidad.

**16.45** Para la reacción  $OCl^- + I^- \rightarrow OI^- + Cl^-$  en solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$ , las velocidades iniciales  $r_0$  como función de las concentraciones iniciales (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$ ) son:

$10^3[ClO^-]/c^\circ$	4.00	2.00	2.00	2.00
$10^3[I^-]/c^\circ$	2.00	4.00	2.00	2.00
$10^3[OH^-]/c^\circ$	1000	1000	1000	250
$10^3r_0/(c^\circ \text{ s}^{-1})$	0.48	0.50	0.24	0.94

a) Encuentre la ley de velocidad y la constante de velocidad. b) Diseñe un mecanismo consistente con la ley de velocidad observada.

**16.46** La reacción en fase gaseosa  $2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$  tiene  $r = k[NO_2Cl]$ . Describa dos mecanismos consistentes con esta ley de velocidad.

**16.47** La reacción  $2Cr^{2+} + TI^{3+} \rightarrow 2Cr^{3+} + TI^+$  en solución acuosa tiene  $r = k[Cr^{2+}][TI^{3+}]$ . Diseñe dos mecanismos consistentes con esta ley de velocidad.

**16.48** La reacción en fase gaseosa  $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$  tiene  $r = k[NO_2]F_2$ . Diseñe un mecanismo consistente con esta ley de velocidad.

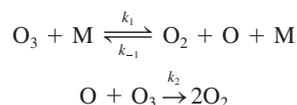
**16.49** La reacción en fase gaseosa  $XeF_4 + NO \rightarrow XeF_3 + NOF$  tiene  $r = k[XeF_4][NO]$ . De la secuencia de un mecanismo consistente con esta ley de velocidad.

**16.50** La reacción en fase gaseosa  $2Cl_2O + 2N_2O_5 \rightarrow 2NO_3Cl + 2NO_2Cl + O_2$  tiene la ley de velocidad  $r = k[N_2O_5]$ . Describa un mecanismo consistente con esta ley de velocidad.

**16.51** Para la reacción  $Hg_2^{2+} + TI^{3+} \rightarrow 2Hg^{2+} + TI^+$ , diseñe otro mecanismo además del que se menciona en el ejemplo 16.7 que produzca la ley de velocidad observada (16.63).

**16.52** Explique por qué es virtualmente cierto que la reacción homogénea en fase gaseosa  $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$  no ocurre mediante un mecanismo de una etapa.

**16.53** Se cree que la descomposición en fase gaseosa del ozono,  $2O_3 \rightarrow 3O_2$ , tiene el mecanismo



donde M es cualquier molécula. a) Verifique que  $d[O_2]/dt = 2k_2[O][O_3] + k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M]$ . Escriba una expresión similar para  $d[O_3]/dt$ . b) Con la aproximación del estado estable para [O] simplifique las expresiones en a) a  $d[O_2]/dt = 3k_2[O_3][O]$  y  $d[O_3]/dt = -2k_2[O_3][O]$ . c) Muestre que, cuando la aproximación del estado estable para [O] se sustituye en  $d[O_2]/dt$  o  $d[O_3]/dt$ , se obtiene

$$r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3] [M]}$$

d) Suponga que la etapa 1 está cercana al equilibrio de manera que la etapa 2 es determinante de velocidad, y obtenga una expresión para  $r$ . *Sugerencia:* Debido a que  $O_2$  aparece como producto tanto en la etapa 2 determinante de velocidad como en el paso 1 anterior, este problema es difícil. De la estequiometría total, se tiene  $r = \frac{1}{3}d[O_2]/dt$ . La velocidad de producción de  $O_2$  en la etapa 2 determinante de velocidad es  $(d[O_2]/dt)_2 = 2k_2[O][O_3]$ . Sin embargo, por cada vez que ocurre la etapa 2, la etapa 1 ocurre una vez y produce una molécula de  $O_2$ . En consecuencia, se producen tres moléculas de  $O_2$  cada vez que ocurre la etapa determinante de velocidad, y la velocidad de producción total de  $O_2$  es  $d[O_2]/dt = 3k_2[O][O_3]$ . e) ¿En qué condición la aproximación del estado estable se reduce a la aproximación de equilibrio?

**16.54** a) Aplique la aproximación del estado estable al mecanismo de descomposición de  $N_2O_5$  (16.8) y muestre que  $r = k[N_2O_5]$ , donde  $k = k_a k_b / (k_{-a} + 2k_b)$ . (*Sugerencia:* Emplee la aproximación del estado estable para ambos intermediarios.) b) Aplique la aproximación de la etapa limitante de velocidad al mecanismo de  $N_2O_5$ , suponiendo que la etapa b es lenta comparada con las etapas -a y c. c) ¿En qué condición la ley de velocidad en a) se reduce la de b)? d) La constante de velocidad para la reacción en el problema 16.50 es numéricamente igual a la constante de velocidad para la descomposición de  $N_2O_5$ . Diseñe un mecanismo para la reacción en el problema 16.50 que explique este hecho.

**16.55** Verifique que cada uno de los mecanismos (16.60), (16.61) y (16.62) produce  $r = k[NO]^2[O_2]$ .

### Sección 16.7

**16.56** Considere una reacción con  $d[A]/dt = -k[A]^n$  y donde  $n = 1$ ,  $k = 0.15 \text{ s}^{-1}$  y  $[A]_0 = 1.0000 \text{ mol/L}$ . Con una hoja de cálculo apli-

que el método de Euler con el fin de encontrar  $[A]$  a 1.00 s y a 3.00 s, tomando  $\Delta t$  como 0.2 s. Luego repita con  $\Delta t = 0.1$  s. Compare sus resultados con los valores exactos. (*Sugerencias:* Designe celdas para  $n$ ,  $\Delta t$  y  $k$ . Ponga los valores de  $t$  en la columna A y los valores de  $[A]$  calculados con el método de Euler en la columna B.)

**16.57** Repita el problema 16.56 con  $n = 2$ ,  $[A]_0 = 1.0000$  mol/L y  $k = 0.15$  L/mol-s.

**16.58** Repita el problema 16.56 con el método modificado de Euler. (*Sugerencias:* Ponga los valores de  $t$  en la columna A, los valores de  $[A]_{n+1/2}$  en la columna B y los valores de  $[A]_n$  en la columna C. Note que las fórmulas de la columna B se refieren a las celdas de la columna C, y de ese modo los números de la columna B no aparecerán hasta que se complete la columna C. La fila superior del arreglo contendrá  $t_0$ ,  $[A]_{1/2}$  y  $[A]_0$ .)

**16.59** Con alguno de los programas mencionados al final de la sección 16.7 resuelva respecto de las concentraciones contra tiempo en el sistema de reacciones (16.35) con  $[A]_0 = 1.00$  mol/L,  $[B]_0 = [C]_0 = 0$ ,  $k_1 = 0.02$  s<sup>-1</sup> y  $k_2 = k_1/6$ . Compare unos cuantos de los valores de  $[B]$  con los encontrados a partir de la solución exacta (16.40).

## Sección 16.8

**16.60** ¿Verdadero o falso? *a)* Debido a que la ecuación de Arrhenius contiene la constante de gas  $R$ , dicha ecuación se aplica sólo a reacciones en fase gaseosa. *b)* La ecuación de Arrhenius se cumple exactamente. *c)* El factor pre-exponencial  $A$  tiene las mismas unidades para todas las reacciones.

**16.61** La reacción  $2DI \rightarrow D_2 + I_2$  tiene  $k = 1.2 \times 10^{-3}$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> a 660 K y  $E_a = 177$  kJ/mol. Calcule  $k$  a 720 K para esta reacción.

**16.62** Las constantes de velocidad para la reacción en fase gaseosa  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  en diversas temperaturas son ( $c^\circ \equiv 1$  mol/dm<sup>3</sup>):

$10^3 k / (c^\circ)^{-1} s^{-1}$	0.54	2.5	14	25	64
$T/K$	599	629	666	683	700

Encuentre  $E_a$  y  $A$  a partir de una gráfica.

**16.63** Para la reacción en fase gaseosa  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ , los valores de  $k$  son  $1.2 \times 10^{-3}$  y  $3.0 \times 10^{-5}$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> a 700 y 629 K, respectivamente. Estime  $E_a$  y  $A$ .

**16.64** ¿Qué valor de  $k$  predice la ecuación de Arrhenius para  $T \rightarrow \infty$ ? ¿Este resultado es físicamente razonable?

**16.65** El número de cantos por minuto de un grillo de árbol nevado (*Oecanthus fultoni*) en varias temperaturas es 178 a 25.0°C, 126 a 20.3°C y 100 a 17.3°C. *a)* Encuentre la energía de activación para el proceso de canto. *b)* Encuentre la velocidad de canto que se esperaría a 14.0°C. Compare el resultado con la regla de que la temperatura Fahrenheit es igual a 40 más el número de cantos del grillo en 15 segundos.

**16.66** La reacción en fase gaseosa  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  tiene

$$k = 2.05 \times 10^{13} \exp(-24.65 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

*a)* Proporcione los valores de  $A$  y  $E_a$ . *b)* Encuentre  $k(0^\circ\text{C})$ . *c)* Determine  $t_{1/2}$  a  $-50^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ .

**16.67** Para  $T = 300$  K, 310 K y 320 K, calcule la fracción de choques en la cual la energía cinética relativa a lo largo de la línea del choque exceda  $(80 \text{ kJ/mol})/N_A$ .

**16.68** En un sistema con los dos mecanismos que compiten en (16.72) con la primera etapa del segundo mecanismo como la determinante de velocidad, demuestre que la energía de activación observada es

$$E_a = \frac{k_1(T)E_{a,1} + k_2(T)E_{a,2}}{k_1(T) + k_2(T)}$$

**16.69** Para la reacción elemental en fase gaseosa  $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ , se encuentra que  $E_a = 116$  kJ/mol. Con los datos del apéndice determine  $E_a$  correspondiente a la reacción inversa.

**16.70** Para el mecanismo (1)  $A + B \rightleftharpoons C + D$ ; (2)  $2C \rightarrow G + H$ , la etapa 2 es la determinante de velocidad. Dadas las energías de activación  $E_{a,1} = 120$  kJ/mol,  $E_{a,-1} = 96$  kJ/mol y  $E_{a,2} = 196$  kJ/mol, determine  $E_a$  para la reacción global.

**16.71** *a)* Encuentre la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad se multiplica por 6.50 cuando  $T$  se incrementa de 300.0 K a 310.0 K. *b)* Para una reacción con  $E_a = 19$  kJ/mol (4.5 kcal/mol), ¿por qué factor se multiplica  $k$  cuando  $T$  se incrementa de 300.0 K a 310.0 K?

**16.72** Para la reacción en fase gaseosa  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  algunas constantes de velocidad son

$10^5 k/s^{-1}$	1.69	6.73	24.9	75.0	243
$t/^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65

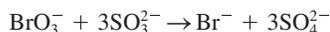
*a)* Con una hoja de cálculo grafique  $\ln k$  contra  $1/T$  y a partir de la línea de regresión encuentre  $E_a$  y  $A$ . Con estos valores en la ecuación de Arrhenius determine  $k_{i,\text{calc}}$  en cada temperatura. Después calcule el error porcentual para cada  $k_i$  y calcule  $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ . *b)* Con el Solver determine  $E_a$  y  $A$  mediante la reducción de  $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ . Para ayudar al Solver, efectúe lo siguiente: Considere las estimaciones iniciales de  $E_a$  y  $A$  como los valores encontrados en *a)*. En la celda Opciones del Solver, (1) verifique Uso de Escalamiento Automático (esta elección es apropiada cuando las cantidades implicadas en la optimización difieren por varios órdenes de magnitud); (2) verifique Derivadas Centrales (esto da una estimación más exacta de las derivadas utilizadas en la reducción); (3) cambie los valores de Precisión y Convergencia por omisión del Solver a valores al menos  $10^5$  veces más pequeños. Repita la reducción varias veces, cada vez a partir de diferentes estimaciones de  $E_a$  y  $A$ , y seleccione el par de  $E_a$  y  $A$  que proporcione la más baja  $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ . Compare  $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$  con el valor encontrado en *a)* y compare los errores porcentuales en  $k_{i,\text{calc}}$  con los de *a)*. La reducción de  $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$  da el peso más grande a los valores más grandes ( $T$  mayor) de  $k_i$  y proporciona un buen ajuste a estos valores a expensas de ajustar los valores más pequeños de  $k_i$ .

El procedimiento apropiado para encontrar  $E_a$  y  $A$  es realizar varias mediciones cinéticas en cada  $T$  de manera que se calcule la desviación estándar  $\omega_i$  para  $k$  en cada  $T$ . Los pesos estadísticos  $\sigma_i$  se calculan como  $\sigma_i = 1/\sigma_i^2$  y la cantidad  $\sum_i \omega_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$  se reduce con un programa como el Solver de Excel. Otra manera es transformar la ecuación de Arrhenius a una forma lineal tomando el logaritmo de ambos lados. Cuando se hace la linearización, los pesos estadísticos  $\omega_i$  deben ajustarse a nuevos valores  $\omega'_i$ . Para la transformación de  $k$  a  $\ln k$ , resulta que  $\omega'_i = \omega_i k_i^2 = k_i^2/\sigma_i^2$ . Si sólo se dispone de una constante de velocidad medida en cada  $T$ , una suposición no razonable es que cada valor de  $k_i$  tiene aproximadamente el mismo error porcentual. Esto significa que la desviación estándar  $\sigma_i$  (que es una medida del error típico) es casi proporcional a  $k_i$ ;  $\sigma_i = ck_i$ , donde  $c$  es una constante. En este caso, los pesos para la gráfica lineal se vuelven  $\omega'_i = k_i^2/\sigma_i^2 = 1/c^2$ , por lo que todos los puntos de la gráfica lineal tienen el mismo peso. El procedimiento del inciso *a)* es entonces apropiado.

## Sección 16.9

**16.73**  $\Delta_f G^\circ_{700}$  de HI es  $-11.8$  kJ/mol. En  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ , con los datos de los problemas 16.63 y 16.62 encuentre a) el número estequiométrico de la etapa determinante de velocidad y b)  $K_c$  a 629 K.

**16.74** Para la reacción en solución acuosa



se encuentra que  $r = k[BrO_3^-][SO_3^{2-}][H^+]$ . Proporcione la expresión para la ley de velocidad de la reacción inversa si la etapa de determinación de velocidad tiene número estequiométrico a) 1 y b) 2.

**16.75** Para una reacción en fase gaseosa cuya etapa limitante de velocidad tiene número estequiométrico  $s$ , demuestre que  $E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^\circ/s$ .

**16.76** Demuestre que (16.77) es válida cuando se intercambian las designaciones de reacciones directa e inversa.

**16.77** Cuando una reacción global está en equilibrio, la velocidad directa de una etapa elemental dada debe ser igual a la velocidad inversa de esa etapa. Asimismo, las etapas elementales multiplicadas por sus números estequiométricos conllevan a la reacción global. Con estos hechos demuestre que la constante de equilibrio  $K_c$  para una reacción global cuyo mecanismo tiene  $m$  etapas elementales se relaciona con las constantes de velocidad elementales por medio de  $K_c = \prod_{i=1}^m (k_i/k_{-i})^{s_i}$ , donde  $k_i$ ,  $k_{-i}$ , y  $s_i$  son las constantes de velocidad directa e inversa y el número estequiométrico para la etapa elemental  $i$ ésima.

**16.78** Para el mecanismo de  $N_2O_5$  (16.8), ¿cuál es la ley de velocidad para la reacción inversa  $4NO_2 + O_2 \rightarrow 2N_2O_5$  si la etapa (b) es la determinante de velocidad?

## Sección 16.11

**16.79** Para la isomerización unimolecular de ciclopropano a propileno, los valores de  $k_{uni}$  contra la presión inicial  $P_0$  a  $470^\circ C$  son

$P_0/\text{torr}$	110	211	388	760
$10^5 k_{uni}/s^{-1}$	9.58	10.4	10.8	11.1

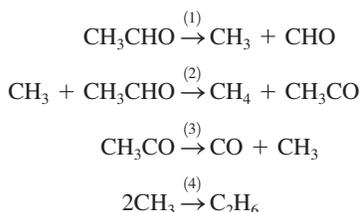
Tome el recíproco de la ecuación (16.85) y grafique estos datos de manera que se produzca una línea recta. A partir de la pendiente y la ordenada al origen, evalúe  $k_{uni, P=\infty}$  y los parámetros de Lindemann  $k_1$  y  $k_{-1}/k_2$ .

**16.80** Explique por qué los productos B y C en la descomposición unimolecular  $A \rightarrow B + C$  son cada uno menos eficaces que A al energizar A.

## Sección 16.13

**16.81** En el mecanismo  $H_2 + Br_2$  (16.88), escriba expresiones para  $d[Br_2]/dt$  y  $d[Br]/dt$  en términos de concentraciones y constantes de velocidad (no elimine intermediarios).

**16.82** Una versión demasiado simplificada del mecanismo de descomposición de  $CH_3CHO$  es

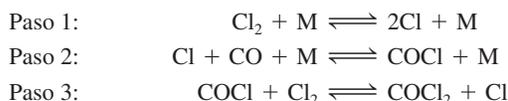


(El CHO reacciona para formar cantidades menores de varias especies.) a) Identifique las etapas de iniciación, propagación y termina-

ción. b) ¿Cuál es la reacción global, si se ignoran productos menores formados en las etapas de iniciación y terminación? c) Demuestre que  $r = k[CH_3CHO]^{3/2}$ , donde  $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ .

**16.83** En el tratamiento de la reacción en cadena  $H_2 + Br_2$ , las siguientes reacciones elementales no se consideraron: (I)  $H_2 + M \rightarrow 2H + M$ ; (II)  $Br + HBr \rightarrow H + Br_2$ ; (III)  $H + Br + M \rightarrow HBr + M$ . Con razonamiento cualitativo que implique energías de activación y concentraciones explique por qué la velocidad de cada una de estas reacciones es insignificante comparada con las velocidades de aquellas en (16.88).

**16.84** Para la reacción reversible  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ , se cree que el mecanismo es



a) Identifique las etapas de iniciación, propagación y terminación. b) Asuma que las etapas 1 y 2 están cada una en equilibrio y encuentre la ley de velocidad para la reacción directa. c) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción inversa?

**16.85** Sea  $E_a$  la energía de activación para la constante de velocidad  $k$  en (16.95). a) Relacione  $E_a$  con  $E_{a,1}$ ,  $E_{a,-1}$  y  $E_{a,2}$ . b) La medición de  $k(T)$  da  $E_a = 40.6$  kcal/mol y  $A = 1.6 \times 10^{11} \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ . Con los datos del apéndice evalúe  $E_{a,2}$  y encuentre una expresión para la constante de velocidad elemental  $k_2$  como función de  $T$ .

**16.86** a) Para la polimerización por adición de radicales libres con  $k_i = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $f = 0.5$ ,  $k_t = 2 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y  $k_p = 3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y con concentraciones iniciales  $[M] = 2 \text{ mol/dm}^3$  e  $[I] = 0.008 \text{ mol/dm}^3$ , calcule las siguientes cantidades para las etapas iniciales de la reacción cuando  $[M]$  e  $[I]$  están cercanas a sus valores iniciales:  $[R_{tot} \cdot]$ , GP,  $-d[M]/dt$ , y  $d[P_{tot}]/dt$ ; suponga que la terminación es por medio de combinación. b) Repita los cálculos de a) cuando la terminación es por desproporción.

**16.87** Para algunas polimerizaciones por adición de radicales libres no se necesita incluir una sustancia iniciadora I. En cambio, el calentamiento del monómero produce radicales libres que inician la polimerización. Suponga que I está ausente y que la reacción de iniciación es  $2M \rightarrow 2R \cdot$  con constante de velocidad  $k_i$ . Encuentre expresiones para  $-d[M]/dt$ ,  $[R_{tot} \cdot]$  y  $\langle GP \rangle$  modificando el tratamiento en el texto. Suponga que la terminación es mediante combinación.

## Sección 16.14

**16.88** Para la reacción elemental  $A \rightleftharpoons 2C$ , demuestre que si un sistema en equilibrio se somete a una pequeña perturbación, entonces  $[A] - [A]_{eq}$  está dado por la ecuación que sigue a (16.110) si  $\tau$  se define como  $\tau^{-1} \equiv k_f + 4k_b[C]_{eq}$ .

## Sección 16.15

**16.89** Para la fotólisis de  $CH_3NNC_2H_5$ , ¿qué productos se obtendrán si la reacción se efectúa a) en la fase gaseosa y b) en solución en un solvente inerte?

**16.90** Para I en  $CCl_4$  a  $25^\circ C$ , se estima que el coeficiente de difusión es  $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , y el radio de I es alrededor de  $2 \text{ \AA}$ . Calcule  $k_D$  para  $I + I \rightarrow I_2$  en  $CCl_4$  a  $25^\circ C$  y compare con el valor observado de  $0.8 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**16.91** a) Demuestre que para una reacción no iónica controlada por difusión,  $E_a \approx RT - RT^2 \eta^{-1} d\eta/dT$ . b) Con los datos del problema 15.56 calcule  $E_a$  para este tipo de reacción en agua a  $25^\circ C$ .

## Sección 16.16

**16.92** ¿Verdadero o falso? *a)* En catálisis homogénea, el catalizador no aparece en la ley de velocidad. *b)* Un catalizador no aparece en la reacción total. *c)* En catálisis homogénea, duplicar la concentración del catalizador no cambia la velocidad. *d)* En catálisis homogénea, el catalizador no aparece en ninguna etapa del mecanismo.

## Sección 16.17

**16.93** Se estudió la reacción  $\text{CO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  catalizada por la anhidrasa carbónica de bovino en un aparato de flujo interrumpido en pH 7.1 y temperatura de 0.5°C. Para una concentración de enzima inicial de  $2.8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ , las velocidades iniciales como función de  $[\text{CO}_2]_0$  son (donde  $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$ ):

$10^3[\text{CO}_2]_0/c^\circ$	1.25	2.50	5.00	20.0
$10^4 r_0/(c^\circ \text{ s}^{-1})$	0.28	0.48	0.80	1.5 <sub>5</sub>

Encuentre  $k_2$  y  $K_M$  a partir de una gráfica de Lineweaver-Burk.

**16.94** *a)* Resuelva la ecuación de Michaelis-Menten (16.124) para  $k_2[\text{E}]_0$  y muestre que (16.124) puede escribirse como  $r_0 = -K_M r_0/[\text{S}]_0 + k_2[\text{E}]_0$ . *b)* En una gráfica de Eadie-Hofstee se grafica  $r_0$  contra  $r_0/[\text{S}]_0$  y por lo general se producen resultados más exactos que en una gráfica de Lineweaver-Burke. Con los datos del problema 16.93 prepare una gráfica de Eadie-Hofstee y después encuentre  $k_2$  y  $K_M$ . Compare con los resultados del problema 16.93. [Existen muchos otros métodos para analizar datos de cinética enzimática. Véase J. G. W. Raaijmakers, *Biometrics*, **43**, 793 (1987).]

**16.95** Obtenga la expresión para  $r$  cuando no se ignora la etapa -2 en el mecanismo de Michaelis-Menten.

## Sección 16.18

**16.96** Para  $\text{N}_2$  adsorbido en una cierta muestra de carbón vegetal a -77°C, los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0°C y 1 atm) por gramo de carbón vegetal contra presión de  $\text{N}_2$  son

$P/\text{atm}$	3.5	10.0	16.7	25.7	33.5	39.2
$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	101	136	153	162	165	166

*a)* Ajuste los datos con la isoterma de Langmuir (16.128) y proporcione los valores de  $v_{\text{mon}}$  y  $b$ . *b)* Ajuste los datos con la isoterma de Freundlich y proporcione los valores de  $k$  y  $a$ . *c)* Calcule  $v$  a 7.0 atm con la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich.

**16.97** La isoterma de Temkin para la adsorción de gases en sólidos es  $v = r \ln sP$ , donde  $r$  y  $s$  son constantes. *a)* ¿Qué se debe graficar contra qué para dar una línea recta si se cumple la isoterma de Temkin? *b)* Ajuste los datos del problema 16.96 a la isoterma de Temkin y evalúe  $r$  y  $s$ .

**16.98** Además de graficar  $1/v$  contra  $1/P$ , hay otra forma de graficar la isoterma de Langmuir (16.128) para producir una línea recta. ¿Cuál es esta forma?

**16.99** Para  $\text{N}_2$  adsorbido en una cierta muestra de polvo de ZnO a 77 K, los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0°C y 1 atm) por gramo de ZnO contra presión de  $\text{N}_2$  son

$P/\text{torr}$	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	$P/\text{torr}$	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	$P/\text{torr}$	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$
56	0.798	183	1.06	442	1.71
95	0.871	223	1.16	533	2.08
145	0.978	287	1.33	609	2.48

El punto de ebullición normal de  $\text{N}_2$  es 77 K. *a)* Grafique  $v$  contra  $P$  y decida si la ecuación de Langmuir o la de BET es más apropiada. *b)* Con la ecuación que escogió en *a)* encuentre el volumen  $v_{\text{mon}}$  necesario para formar una monocapa; también encuentre la otra constante en la ecuación de la isoterma. *c)* Suponga que una molécula de  $\text{N}_2$  adsorbida ocupa un área de  $16 \text{ \AA}^2$  y calcule el área de la superficie de 1.00 g del polvo de ZnO.

**16.100** Demuestre que para  $\theta \ll 1$ , la isoterma de Langmuir (16.128) se reduce a la isoterma de Freundlich con  $a = 1$ .

**16.101** Demuestre que las suposiciones de Langmuir conducen a (16.129) para una mezcla de gases A y B en equilibrio de adsorción no disociativa con un sólido.

**16.102** Para  $\text{H}_2$  adsorbido en polvo de W se encontraron los siguientes datos:

$\theta$	0.005	0.005	0.10	0.10	0.10
$P/\text{torr}$	0.0007	0.03	8	23	50
$t/^\circ\text{C}$	500	600	500	600	700

donde  $t$  es la temperatura en Celsius y  $P$  es la presión de  $\text{H}_2$  en equilibrio con el tungsteno en un grado de recubrimiento superficial  $\theta$ . *a)* Para  $\theta = 0.005$ , encuentre el  $\Delta \bar{H}_a$  promedio sobre el intervalo de 500°C a 600°C. *b)* Para  $\theta = 0.10$ , encuentre el  $\Delta \bar{H}_a$  promedio sobre cada uno de los intervalos de 500°C y 600°C a 700°C.

**16.103** *a)* Escriba la isoterma de BET en la forma  $v/v_{\text{mon}} = f(P)$ . Muestre que si  $P \ll P^*$ , la isoterma de BET se reduce a la isoterma de Langmuir.

**16.104** Cuando se calienta CO quimisorbido en W en forma gradual, se desorbe una cantidad sustancial de gas en el intervalo de temperatura de 400 a 600 K y se desorbe una cantidad sustancial en el intervalo de 1 400 a 1 800 K, sin que se desorba mucho en otras temperaturas. ¿Qué sugiere lo anterior acerca del CO quimisorbido en tungsteno?

## Sección 16.19

**16.105** Las vidas medias observadas para la descomposición de  $\text{NH}_3$  catalizada por W a 1 100°C como función de la presión inicial  $P_0$  de  $\text{NH}_3$  para una masa fija de catalizador en un volumen fijo del recipiente son 7.6, 3.7 y 1.7 min para valores de  $P_0$  de 265, 130 y 58 torr, respectivamente. Encuentre el orden de la reacción.

**16.106** Se cree que el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  son quimisorbidos en Fe como átomos de N y H, los cuales reaccionan después en forma gradual para producir  $\text{NH}_3$ . ¿Cuál sería el número estequiométrico de la etapa determinante de velocidad en la síntesis catalizada por Fe de  $\text{NH}_3$  si la etapa determinante de velocidad fuera: *a)*  $\text{N}_2 + 2* \rightarrow 2\text{N}*$ ; *b)*  $\text{H}_2 + 2\text{H}* \rightarrow 2\text{H}*$ ; *c)*  $\text{N}* + \text{H}* \rightarrow *\text{NH} + *$ ; *d)*  $*\text{NH} + \text{H}* \rightarrow *\text{NH}_2 + *$ ; *e)*  $*\text{NH}_2 + \text{H}* \rightarrow *\text{NH}_3 + *$ ; *f)*  $*\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + *$ ? Las mediciones de velocidad mediante trazadores isotópicos indican que el número estequiométrico de la etapa determinante de velocidad es probablemente 1 para la síntesis de  $\text{NH}_3$  en hierro. ¿Qué indica esto acerca de la etapa determinante de velocidad? Escriba la reacción global con los enteros más pequeños posibles.

**16.107** Obtenga la isoterma de Langmuir (16.130) para la adsorción disociativa  $\text{A}_2(g) \rightarrow 2\text{A}(ads)$ , mediante un procedimiento similar al que se usó para obtener la isoterma no disociativa (16.127).

**16.108** Cuando el  $\text{CO}(g)$  se quimisorbe de manera no disociativa en el plano (111) de un cristal de Pt a 300 K, la cantidad máxima de CO adsorbido es  $2.3 \times 10^{-9} \text{ mol por cm}^2$  de superficie. *a)* ¿Cuántos sitios de adsorción tiene esta superficie por  $\text{cm}^2$ ? *b)* El producto Pt

de la presión del gas y el tiempo que la superficie sólida se expone a esta presión se mide a menudo en unidades de Langmuir, donde un *langmuir* (L) es igual a  $10^{-6}$  torr · s. Cuando una superficie limpia de Pt(111) de área igual a  $5.00 \text{ cm}^2$  se expone a  $0.43$  langmuir de  $\text{CO}(g)$  a  $300 \text{ K}$ , se quimisorben  $9.2 \times 10^{-10}$  mol de CO. Encuentre la fracción  $\theta$  de sitios ocupados. Estime  $s_0$ , el coeficiente de unión a  $\theta = 0$ .

**16.109** Para CO adsorbido de manera no disociativa en el plano (111) de Ir,  $A_{\text{des}} = 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  y  $E_{a,\text{de}} = 151 \text{ kJ/mol}$ . Determine la vida media del CO quimisorbido en Ir(111) a a)  $300 \text{ K}$  y b)  $700 \text{ K}$ .

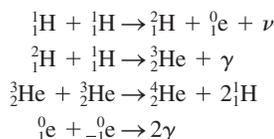
**16.110** Para átomos de nitrógeno quimisorbidos en el plano (110) de W,  $D_0 = 0.014 \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $E_{a,\text{mig}} = 88 \text{ kJ/mol}$ . Encuentre el desplazamiento rms en una dirección determinada de tal átomo de N quimisorbido en  $1 \text{ s}$  y en  $100 \text{ s}$  a  $300 \text{ K}$ .

**16.111** Para una molécula quimisorbida, un valor típico de  $A_{\text{des}}$  puede ser  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . En una molécula cuya quimisorción no está activada, estime la vida media en una superficie adsorbente a  $300 \text{ K}$  si  $|\Delta H_{\text{ads}}|$  es a)  $50 \text{ kJ/mol}$ , b)  $100 \text{ kJ/mol}$  y c)  $200 \text{ kJ/mol}$ .

**16.112** Muestre que, para una semireacción en un electrodo de una celda galvánica o electrolítica, la velocidad de conversión por área superficial unitaria es  $r_s = j/nF$ , donde  $n$  es el número de electrones en la media reacción y  $j \equiv I/A$  es la densidad de corriente.

## General

**16.113** Se cree que el mecanismo dominante de la fusión nuclear de hidrógeno en helio en el Sol es



donde la última reacción es la aniquilación electrón-positrón,  $\nu$  es un neutrino y  $\gamma$  es un fotón de rayos gama. a) ¿Cuál es la reacción global? ¿Cuál es el número estequiométrico de cada etapa en el mecanismo? b) La  $\Delta U_m$  isotérmica para esta reacción de fusión es  $-2.6 \times 10^9$

kJ/mol. El Sol irradia  $3.9 \times 10^{26} \text{ J/s}$ . ¿Cuántos moles de  ${}^4\text{He}$  se producen cada segundo en el Sol? c) La Tierra se encuentra en promedio a  $1.5 \times 10^8 \text{ km}$  del Sol. Encuentre el número de neutrinos que inciden en un centímetro cuadrado de la Tierra en  $1 \text{ s}$ . Considere el centímetro cuadrado como perpendicular a la línea Tierra-Sol.

**16.114** a) Para la reacción elemental  $\text{B}(g) + \text{C}(g) \rightarrow$  productos, demuestre que si la reacción ocurre en cada choque, entonces  $k_{\text{máx}} = Z_{\text{BC}}/N_A[\text{B}][\text{C}]$ . b) Calcule  $k_{\text{máx}}$  a  $300 \text{ K}$  para los valores típicos  $M_{\text{B}} = 30 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{C}} = 50 \text{ g/mol}$ ,  $r_{\text{B}} + r_{\text{C}} = 4 \text{ \AA}$ .

**16.115** Con la NIST Chemical Kinetics Database en [cinetics.nist.gov](http://cinetics.nist.gov) busque  $A$  y  $E_a$  de la reacción en fase gaseosa  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ . *Sugerencias:* Omita los coeficientes estequiométricos cuando ingrese los reactivos y productos, y pulse en Set Unit Preferences para cambiar a las unidades utilizadas en este capítulo.

**16.116** ¿Verdadero o falso? a) La vida media es independiente de la concentración inicial sólo en reacciones de primer orden. b) Las unidades de una constante de velocidad de primer orden son  $\text{s}^{-1}$ . c) Al cambiar la temperatura cambia la constante de velocidad. d) Las reacciones elementales con molecularidad mayor que 3 por lo general no ocurren. e) Para una reacción homogénea,  $J = d\xi/dt$ , donde  $J$  es la velocidad de conversión y  $\xi$  es la extensión de la reacción. f)  $K_f = k_b/k_i$  para toda reacción en un sistema ideal. g) Si los órdenes parciales difieren de los coeficientes en la reacción balanceada, ésta debe ser compleja. h) Si los órdenes parciales son iguales a los coeficientes correspondientes en la reacción balanceada, ésta debe ser simple. i) En una reacción elemental, los órdenes parciales están determinados por la estequiometría de la reacción. j) Para una reacción con  $E_a > 0$ , cuanto mayor sea la energía de activación, tanto más rápido se incrementa la constante de velocidad con la temperatura. k) La presencia de un catalizador homogéneo no puede cambiar la composición de equilibrio de un sistema. l) Como las concentraciones de reactivos disminuyen con el tiempo, la velocidad  $r$  de una reacción siempre disminuye cuando aumenta el tiempo. m) Conocer la ley de velocidad de una reacción permite decidir con certeza cuál es el mecanismo. n) Las energías de activación nunca son negativas.

## PROBLEMAS DE REPASO

**R16.1** Para  $\text{O}_2(g)$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ bar}$ , calcule la energía traslacional promedio por molécula y la velocidad cuadrática media molecular.

**R16.2** El nucleído X tiene dos modos de decaimiento:  $\text{X} \rightarrow \text{B}$  con constante de decaimiento  $\lambda_1$  y  $\text{X} \rightarrow \text{C}$  con constante de decaimiento  $\lambda_2$ . Expresé  $t_{1/2}$  de X en términos de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ . (Consulte el problema 16.19.)

**R16.3** Encuentre la expresión para  $\langle v \rangle^4$  correspondiente a moléculas en un gas ideal. Calcule esta cantidad para  $\text{N}_2$  a  $300 \text{ K}$ .

**R16.4** La constante de velocidad  $k$  para cierta reacción se multiplica por  $3.40$  cuando la temperatura se incrementa de  $302.0 \text{ K}$  a  $315.0 \text{ K}$ . Estime el cociente  $k_{320}/k_{302}$ , donde los subíndices son temperaturas.

**R16.5** Si la temperatura de un gas se eleva de  $300 \text{ K}$  a  $600 \text{ K}$ , ¿por qué factor se multiplica la velocidad molecular promedio?

**R16.6** Proporcione las unidades del SI de a)  $\mathcal{E}$ , b)  $\mu$ , c)  $\eta$ , d) la trayectoria libre media, e)  $u$ , f) la constante de velocidad para una reacción de tercer orden, g)  $\phi$  y h) la polarización eléctrica.

**R16.7** La viscosidad de  $\text{CH}_4(g)$  en ciertas  $T$  y  $P$  es de  $10.3 \mu\text{Pa s}$ . Con ayuda de los datos del apéndice, estime su conductividad térmica en estas  $T$  y  $P$ . (Los valores de  $T$  y  $P$  que no se indican son muy di-

ferentes de  $T$  y  $P$  ambientes, pero tampoco difieren mucho. No se le permite a usted usar valores de  $T$  y  $P$  en su cálculo.)

**R16.8** Con ayuda de la tabla 13.1 y la ecuación de Davies, estime la fem a  $25^\circ\text{C}$  de la celda



**R16.9** La viscosidad del gas etano a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  es  $85.5 \mu\text{P}$ . Encuentre su diámetro molecular de esfera sólida.

**R16.10** Para  $\text{Mg}^{2+}(ac)$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , la movilidad eléctrica a dilución infinita es  $55.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estime el radio iónico de  $\text{Mg}^{2+}(ac)$ . La viscosidad del agua a  $25^\circ\text{C}$  es  $0.89 \text{ cP}$ .

**R16.11** Escriba un mecanismo de reacción de tres etapas en el cual A y B sean los reactivos, I y J sean intermediarios, C sea un catalizador, y R y S sean productos.

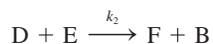
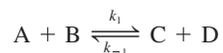
**R16.12** En un sistema en el cual ocurre la reacción en fase gaseosa  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ , la pendiente de una gráfica de  $[\text{H}_2]$  contra  $t$  en  $t = 185 \text{ s}$  es  $-0.00056 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Encuentre la velocidad de la reacción en este tiempo.

**R16.13** Con la tabla 13.1 encuentre la constante de equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  de  $2\text{Ga}^{3+}(aq) + 3\text{Zn}(s) \rightarrow 2\text{Ga}(s) + 3\text{Zn}^{2+}(aq)$ .

**R16.14** La reacción en fase gaseosa catalizada por NO  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  tiene la ley de velocidad  $r = k[\text{O}_2][\text{NO}]^2$ . Diseñe un mecanismo que dé esta ley de velocidad.

**R16.15** Para una reacción con la ley de velocidad  $d[A]/dt = -k[A]^n$  con  $n \neq 1$ , obtenga la expresión para  $[A]$  como función del tiempo.

**R16.16** a) Aplique la aproximación del estado estable al mecanismo



para obtener la ley de velocidad. b) Ahora aplique la aproximación de la etapa determinante de velocidad, con la suposición de que la primera etapa está cerca del equilibrio y la segunda etapa es determinante de velocidad.

**R16.17** ¿Verdadero o falso? a) Para la celda en el problema R16.8, la fem es la diferencia de potencial en circuito abierto entre el electrodo de Cd y el electrodo de Ag. b) Las constantes de velocidad siempre aumentan cuando  $T$  se incrementa. c) La conductividad  $\kappa$  de una solución de electrolito acuosa siempre aumenta cuando la concentración de electrolito crece. d) La energía cinética molecular promedio para  $\text{H}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  es igual a la energía cinética molecular promedio para  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ . e) La catálisis mediante sólidos suele implicar quimisorción.

**R16.18** Para cada una de las siguientes cantidades en fase gaseosa, indique si es posible calcularlas sin conocer el diámetro molecular: a)  $z_b$ , b)  $v_{\text{rms}}$ , c)  $\eta$ , d)  $\lambda$ , e)  $\varepsilon_{\text{ir}}$ , f) conductividad térmica y g) tasa de choques moleculares con una pared.

**R16.19** A partir de la relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $\mathcal{E}^\circ$ , obtenga una ecuación para  $d\mathcal{E}^\circ/dT$ .



# Bibliografía

---

- Adamson, A. W. y A. P. Gast: *The Physical Chemistry of Surfaces*, 6a. ed., Wiley, 1997.
- Allcock, H. R. y F. W. Lampe: *Contemporary Polymer Chemistry*, 2a. ed., Prentice-Hall, 1990.
- Andrews, F. C.: *Equilibrium Statistical Mechanics*, 2a. ed., Wiley, 1975.
- \_\_\_\_\_ *Thermodynamics*, Wiley-Interscience, 1971.
- Atkins, P. W. y R. S. Friedman: *Molecular Quantum Mechanics*, 4a. ed., Oxford, 2005.
- Aveyard, R. y D. A. Haydon: *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge, 1973.
- Bamford, C. H. y C. F. H. Tipper (eds.): *Comprehensive Chemical Kinetics*, vols. 1-41, Elsevier, 1969-2005.
- Bates, R. G.: *Determination of pH*, 2a. ed., Wiley-Interscience, 1973.
- Becker, E. D.: *High-Resolution NMR*, 3a. ed., Academic, 1999.
- Bernasconi, C. F. (ed.): *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, partes 1 y 2, 4a. ed. [vol. 6 de A. Weissberger (ed.), *Techniques of Chemistry*], Wiley, 1986.
- Billmeyer, F. W.: *Textbook of Polymer Science*, 3a. ed., Wiley, 1984.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, Wiley, 1960.
- Bockris, J. O.'M., y A. K. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Plenum, 1970; 2a. ed., vol. 1, Perseus, 1998.
- Bovey, F. A.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2a. ed., Academic, 1988.
- Brand, J. C. D., J. C. Speakman, y J. K. Tyler: *Molecular Structure*, 2a. ed., Halsted, 1975.
- Buerger, M. J.: *Contemporary Crystallography*, McGraw-Hill, 1970.
- Campbell, I. D., y R. A. Dwek: *Biological Spectroscopy*, Benjamin/Cummings, 1984.
- Chang, R.: *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1971.
- Chapra, S. C. y R. P. Canale: *Numerical Methods for Engineers*, 3a. ed., McGraw-Hill, 1998.
- Cotton, F. A.: *Chemical Applications of Group Theory*, 3a. ed., Wiley, 1990.
- Cramer, C. J.: *Essentials of Computational Chemistry*, 2a. ed., Wiley, 2004.
- Davidson, N. R.: *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, 1962.
- Davies, C. W.: *Ion Association*, Butterworth, 1962.
- Debenedetti, P. G.: *Metastable Liquids*, Princeton, 1997.
- Defay, R., I. Prigogine, A. Bellemans, y D. H. Everett: *Surface Tension and Adsorption*, Wiley, 1966.
- de Heer, J.: *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, Prentice-Hall, 1986.
- DeKock, R. L., y H. B. Gray: *Chemical Bonding and Structure*, Benjamin/Cummings, 1980.
- Denbigh, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4a. ed., Cambridge, 1981.
- Dickerson, R. E.: *Molecular Thermodynamics*, Benjamin/Cummings, 1969.
- Domenicano, A. e I. Hargittai: *Accurate Molecular Structures*, Oxford, 1992.

- Espenson, J. H.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2a. ed., McGraw-Hill, 1995.
- Eyring, H., D. Henderson, y W. Jost (eds.): *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*, Academic, 1967-1975.
- Forst, W.: *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic, 1973.
- Franks, F. (ed.): *Water: A Comprehensive Treatise*, vols. 1-7, Plenum, 1972-1982.
- Friebolin, H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 4a. ed., Wiley, 2005.
- Gardiner, W. C.: *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*, Benjamin, 1969.
- Gasser, R. P. H.: *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford, 1985.
- Glusker, J. P. y K. N. Trueblood: *Crystal Structure Analysis*, 2a. ed., Oxford, 1985.
- Gordy, W.: *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, 1979.
- Gordy, W. y R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra*, 3a. ed., Wiley-Interscience, 1984.
- Graybeal, J. D.: *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1988.
- Guggenheim, E. A.: *Thermodynamics*, 5a. ed., North-Holland, 1967.
- Günther, H.: *NMR Spectroscopy*, 2a. ed., Wiley, 1995.
- Haase, R. y H. Schönert: *Solid-Liquid Equilibrium*, Pergamon, 1969.
- Hague, D. N.: *Fast Reactions*, Wiley-Interscience, 1971.
- Halliday, D. y R. Resnick: *Physics*, 3a. ed., Wiley, 1978.
- Hanna, M. W.: *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3a. ed., Benjamin-Cummings, 1981.
- Harmony, M. D.: *Introduction to Molecular Energies and Spectra*, Holt, Rinehart and Winston, 1972.
- Hehre, W. J., L. Radom, P. v. R. Schleyer y J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, 1986.
- Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vols. 1-3, Van Nostrand Reinhold, 1950, 1945, 1966.
- Hill, T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird: *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, 1954.
- Holbrook, K. A., M. J. Pilling y S. H. Robertson: *Unimolecular Reactions*, 2a. ed., Wiley, 1996.
- Hollas, J. M.: *Modern Spectroscopy*, 4a. ed., Wiley, 2004.
- Ives, D. J. G. y G. J. Janz (eds.): *Reference Electrodes*, Academic, 1961.
- Jackson, E. A.: *Equilibrium Statistical Mechanics*, Prentice-Hall, 1968.
- Jensen, F.: *An Introduction to Computational Chemistry*, 2a. ed., Wiley, 2007.
- Karplus, M. y R. N. Porter: *Atoms and Molecules*, Benjamin, 1970.
- Kauzmann, W.: *Kinetic Theory of Gases*, Benjamin, 1966.
- Kennard, E. H.: *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, 1938.
- Kestin, J.: *A Course in Thermodynamics*, vols. I y II, Blaisdell, 1966, 1968.
- Kestin, J. y J. R. Dorfman: *A Course in Statistical Thermodynamics*, Academic, 1971.
- Kirkwood, J. G. e I. Oppenheim: *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1961.
- Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*, 8a. ed., Wiley, 2005.
- Knox, J. H.: *Molecular Thermodynamics*, Wiley-Interscience, 1978.

- Laidler, K. J.: *Theories of Chemical Reaction Rates*, McGraw-Hill, 1969.  
\_\_\_\_\_: *Chemical Kinetics*, 3a. ed., Harper and Row, 1987.
- Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen (Numerical Data and Functional Relationships)*, 6a. ed., Springer-Verlag, 1950-1980; New Series, 1961.
- Leach, A. R.: *Molecular Modelling*, 2a. ed., Prentice-Hall, 2001.
- Levine, I. N.: *Quantum Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall, 2009.
- Levine, R. D. y R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford, 1987.
- Lewis, G. N. y M. Randall, revisado por K. S. Pitzer y L. Brewer: *Thermodynamics*, 2a. ed., McGraw-Hill, 1961.
- Lide, D. R. y H. V. Kehiaian, *Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, CRC Press, 1994.
- Long, D. A.: *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1977.
- Lowe, J. P. y K. Peterson: *Quantum Chemistry*, 3a. ed., Elsevier Academic, 2006.
- McClelland, B. J.: *Statistical Thermodynamics*, Chapman and Hall, 1973.
- McGlashan, M. L.: *Chemical Thermodynamics*, Academic, 1980.
- McQuarrie, D. A.: *Statistical Thermodynamics*, Harper and Row, 1973.  
\_\_\_\_\_: *Quantum Chemistry*, University Science Books, 1983.
- Mandl, F.: *Statistical Physics*, 2a. ed., Wiley, 1988.
- Mann, B. E. y J. W. Akitt: *NMR and Chemistry*, 4a. ed., Stanley Thornes, 2000.
- Moore, J. W. y R. G. Pearson: *Kinetics and Mechanism*, 3a. ed., Wiley-Interscience, 1981.
- Münster, A.: *Classical Thermodynamics*, Wiley-Interscience, 1970.
- Nicholas, J. E.: *Chemical Kinetics*, Wiley, 1976.
- Park, D.: *Introduction to the Quantum Theory*, 3a. ed., McGraw-Hill, 1992.
- Parr, R. G. y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, 1989.
- Pitzer, K. S. (ed.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, 1991.
- Pitzer, K. S.: *Thermodynamics*, 3a. ed., McGraw-Hill, 1994.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell: *The Properties of Gases and Liquids*, 5a. ed., McGraw-Hill, 2001.
- Present, R. D.: *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, 1958.
- Press, W. H., et al.: *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2a. ed., Cambridge, 1993.
- Prigogine, I. y R. Defay: *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green, 1954.
- Quinn, T. J.: *Temperature*, 2a. ed., Academic, 1990.
- Ratner, M. A. y G. C. Schatz, *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice-Hall, 2001.
- Reed, T. R. y K. E. Gubbins: *Applied Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, 1973.
- Reynolds, W. C. y H. C. Perkins: *Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1977.
- Ricci, J. E.: *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium*, Dover, 1966.
- Robinson, R. A. y R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, 2a. ed., Butterworth, 1959.
- Rosenberg, R. M. e I. M. Klotz: *Chemical Thermodynamics*, 6a. ed., Wiley, 2000.
- Rossiter, B. W., J. F. Hamilton y R. C. Baetzold: *Physical Methods of Chemistry*, vols. I-X, 2a. ed., Wiley, 1986-1993.
- Rowlinson, J. S. y F. L. Swinton: *Liquids and Liquid Mixtures*, 3a. ed., Butterworth, 1982.

- Sands, D. E.: *Introduction to Crystallography*, Benjamin, 1969; Dover, 1993.
- Schonland, D. S.: *Molecular Symmetry*, Van Nostrand Reinhold, 1965.
- Shoemaker, D. P., C. W. Garland y J. W. Nibler: *Experiments in Physical Chemistry*, 6a. ed., McGraw-Hill, 1995.
- Sokolnikoff, I. S. y R. M. Redheffer: *Mathematics of Physics and Modern Engineering*, 2a. ed., McGraw-Hill, 1966.
- Somorjai, G. A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, 1994.
- Steinfeld, J. I., J. S. Francisco y W. L. Hase: *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2a. ed., Prentice-Hall, 1998.
- Straughan, B. P. y S. Walker (eds.): *Spectroscopy*, vols. 1-3, 2a. ed., Chapman and Hall, 1976.
- Sugden, T. M. y C. N. Kenney: *Microwave Spectroscopy of Gases*, Van Nostrand, 1965.
- Tabor, D.: *Gases, Liquids, and Solids*, 3a. ed., Cambridge, 1991.
- Tester, J. y M. Modell: *Thermodynamics and Its Applications*, 3a. ed., Prentice-Hall, 1997.
- Van Ness, H. C. y M. M. Abbott: *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*, McGraw-Hill, 1982.
- Van Wylen, G. S., R. E. Sonntag y C. Borgnakke: *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 4a. ed., Wiley, 1993.
- Wayne, R. P.: *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford, 1988.
- Weston, R. y H. Schwarz: *Chemical Kinetics*, Prentice-Hall, 1972.
- Wilkinson, F.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Van Nostrand Reinhold, 1980.
- Young, D. A.: *Phase Diagrams of the Elements*, University of California, 1991.
- Zemansky, M. W. y R. H. Dittman: *Heat and Thermodynamics*, 6a. ed., McGraw-Hill, 1981.

# Apéndice

## Propiedades termodinámicas del estado normal a 25°C y 1 bar<sup>a</sup>

Sustancia	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_{298}^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{m,298}^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{P,m,298}^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Ag <sup>+</sup> (ac)	105.56	77.09	72.8	
Br(g)	111.884	82.396	175.022	20.786
Br <sup>-</sup> (ac)	-121.55	-103.97	82.4	-141.8
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.231	75.689
Br <sub>2</sub> (g)	30.907	3.110	245.463	36.02
C(grafito)	0	0	5.740	8.527
C(diamante)	1.897	2.900	2.377	6.115
C(g)	716.682	671.257	158.096	20.838
CF <sub>4</sub> (g)	-925.	-879.	261.61	61.09
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.116
CO <sub>2</sub> (g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ac)	-677.14	-527.81	-56.9	
COF <sub>2</sub> (g)	-634.7	-619.2	258.60	46.82
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226.73	209.20	200.94	43.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.26	68.15	219.56	43.56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85	-23.37	270.02	73.51
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82.93	129.7	269.31	81.67
Ciclohexeno(g) (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )	-5.36	107.0	310.86	105.02
α-D-Glucosa(c) (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	-1 274.4	-910.1	212.1	218.8
Sacarosa(c) (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	-2 221.7	-1 543.8	360.2	425.5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH(c)	-890.8	-314.5	455.2	460.7
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	-1 206.92	-1 128.79	92.9	81.88
CaCO <sub>3</sub> (aragonita)	-1 207.13	-1 127.75	88.7	81.25
CaO(c)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
Cl(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
Cl <sup>-</sup> (ac)	-167.159	-131.228	56.5	-136.4
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223.066	33.907
Cu(c)	0	0	33.150	24.435
Cu <sup>2+</sup> (ac)	64.77	65.49	-99.6	
F <sub>2</sub> (g)	0	0	202.78	31.30
Fe(c)	0	0	27.28	25.10
Fe <sup>3+</sup> (ac)	-48.5	-4.7	-315.9	
H(g)	217.965	203.247	114.713	20.784
H <sup>+</sup> (ac)	0	0	0	0
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130.684	28.824
HD(g)	0.318	-1.464	143.801	29.196
D <sub>2</sub> (g)	0	0	144.960	29.196
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.695	29.142
HCl(g)	-92.307	-95.299	186.908	29.12
HF(g)	-271.1	-273.2	173.779	29.133

Sustancia	$\Delta_f H_{298}^\circ$	$\Delta_f G_{298}^\circ$	$S_{m,298}^\circ$	$C_{p,m,298}^\circ$
	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{HN}_3(g)$	294.1	328.1	238.97	43.68
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.830	-237.129	69.91	75.291
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.818	-228.572	188.825	33.577
$\text{H}_2\text{O}_2(l)$	-187.78	-120.35	109.6	89.1
$\text{H}_2\text{S}(g)$	-20.63	-33.56	205.79	34.23
$\text{K}^+(ac)$	-252.38	-283.27	102.5	21.8
$\text{KCl}(c)$	-436.747	-409.14	82.59	51.30
$\text{Mg}(c)$	0	0	32.68	24.89
$\text{Mg}(g)$	147.70	113.10	148.650	20.786
$\text{MgO}(c)$	-601.70	-569.44	26.94	37.15
$\text{N}(g)$	472.704	455.563	153.298	20.786
$\text{N}_2(g)$	0	0	191.61	29.125
$\text{NH}_3(g)$	-46.11	-16.45	192.45	35.06
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(c)$	-528.10	-368.44	103.51	99.20
$\text{NO}(g)$	90.25	86.55	210.761	29.844
$\text{NO}_2(g)$	33.18	51.31	240.06	37.20
$\text{NO}_3^-(ac)$	-207.36	-111.25	146.4	-86.6
$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	9.16	97.89	304.29	77.28
$\text{Na}(g)$	107.32	76.761	153.712	20.786
$\text{Na}^+(ac)$	-240.12	-261.905	59.0	46.4
$\text{NaCl}(c)$	-411.153	-384.138	72.13	50.50
$\text{O}(g)$	249.170	231.731	161.055	21.912
$\text{O}_2(g)$	0	0	205.138	29.355
$\text{OH}^-(ac)$	-229.994	-157.244	-10.75	-148.5
$\text{PCl}_3(g)$	-287.0	-267.8	311.78	71.84
$\text{PCl}_5(g)$	-374.9	-305.0	364.58	112.80
$\text{SO}_2(g)$	-296.830	-300.194	248.22	39.87
$\text{Si}(g)$	455.6	411.3	167.97	22.251
$\text{SiC}(\beta, \text{cúbico})$	-65.3	-62.8	16.61	26.86
$\text{SiO}_2(\text{cuarzo})$	-910.94	-856.64	41.84	44.43
$\text{Sn}(\text{gris})$	-2.09	0.13	44.14	25.77
$\text{Sn}(\text{blanco})$	0	0	51.55	26.99
$\text{SO}_4^{2-}(ac)$	-909.27	-744.53	20.1	-293.

<sup>a</sup> Datos obtenidos principalmente por convención a partir de valores de D. D. Wagman *et al.*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stand. Tech. Notes* 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7 y 270-8, Washington, 1968-1981. Los estados estándar en la escala de modalidades se han usado para los solutos.

# Respuestas a problemas seleccionados

**1.1** a) F; b) V; c) V; d) F; e) F. **1.2** a) Cerrado, no aislado. **1.3** a) 3; b) 3. **1.5** a) 19300 kg/m<sup>3</sup>. **1.6** a) V; b) F; c) V; d) V. **1.7** a) 32.0; b) 32.0 uma; c) 32.0; d) 32.0 g/mol. **1.8**  $x_{\text{HCl}} = 0.063$ . **1.9** a)  $1.99 \times 10^{-23}$  g. **1.11** a) V; b) V; c) F; d) V; e) F; f) V. **1.12** a)  $5.5 \times 10^6$  cm<sup>3</sup>; b)  $1.0 \times 10^4$  bar; d)  $1.5 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. **1.13** 652.4 torr. **1.14** a) 33.9 pies; b) 0.995 atm. **1.16** a) 2.44 atm; b) 16%. **1.18** 30.1 g/mol, 30.1. **1.19** 0.767 g/L. **1.20** 82.06<sub>5</sub> cm<sup>3</sup> atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. **1.21** 31.0<sub>7</sub>. **1.22** 0.133 mol N<sub>2</sub>, 0.400 mol H<sub>2</sub>, 1.33 mol NH<sub>3</sub>. **1.25** 1800 kPa. **1.26** a) 17.5 kPa; b) 0.857 para H<sub>2</sub>. **1.27** 32.3 cm<sup>3</sup>. **1.28** 0.60 mol y 0.40 mol. **1.29** a)  $2.5 \times 10^{19}$ ; b)  $3.2 \times 10^{10}$ . **1.30** 0.0361 g y 0.619. **1.31**  $5.3 \times 10^{21}$  g. **1.32** a)  $9.4 \times 10^{-5}$  bar; b) 460 K; c)  $1.2 \times 10^3$  bar. **1.33** 0.247. **1.34** a)  $P_{\text{N}_2} = 0.78$  atm; b)  $m_{\text{N}_2} = 75$  kg. **1.36** 3. **1.37** a)  $6x^2e^{-3x} - 6x^3e^{-3x}$ ; c)  $1/x$ ; d)  $1/(1-x)^2$ ; e)  $1/(x+1) - x/(x+1)^2 = 1/(x+1)^2$ ; f)  $2e^{-2x}/(1-e^{-2x})$ ; g)  $6 \sin 3x \cos 3x$ . **1.41** a)  $1 + ax \cos ax$  c)  $-(x^2/y^2)e^{xy}$ ; d) 0. **1.42** a)  $nR/P$ . **1.46** b) 0.00137 atm. **1.47**  $2.44 \times 10^4$  cm<sup>3</sup>/mol. **1.50** a) 18.233 cm<sup>3</sup>/mol; b) 18.15 cm<sup>3</sup>/mol. **1.53**  $2.6 \times 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>,  $4.9 \times 10^{-5}$  atm<sup>-1</sup>, 5.3 atm/K. **1.55** 23 atm. **1.57** a) 2000 atm. **1.58** a) 25. **1.60** a) -190/3; b) 0.693; c) 1/2; d) -0.2233. **1.61** a)  $-a^{-1} \cos ax + C$ . **1.65** a)  $x^4/2 + 3e^{5x}/5 + C$ . **1.67** a) 1750.62; b) -458.73; c)  $5.43 \times 10^{-139}$ . **1.70** 717.8 K. **1.71** a) V; b) F; c) F; d) V; e) F; f) V; g) V; h) V; i) V; j) F.

**2.1** a) V; b) F. **2.2** a) J; b) J; c) m<sup>3</sup>; d) N; e) m/s; f) kg. **2.3** a) 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>; b) 1 kg m<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>; c) 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>; d) 1 kg m s<sup>-2</sup>. **2.4** a) 15.2 J; c) 14.0 m/s. **2.5** 1.00 Pa. **2.7** a) F; b) V; c) V; d) F; e) F; f) F; g) F. **2.9** -18.0 J. **2.10** a) -304 J. **2.12** a) 0.107 cal/g·°C. **2.13** a) V; b) V; c) F; d) V; e) F. **2.21** 18.001°C. **2.23** -200 J. **2.24** a) V; b) F. **2.27** No. **2.29** a) V; b) V. **2.32** a) U; b) H. **2.33** 15°C. **2.34** a) 246 J/m<sup>3</sup>. **2.37** a) V; b) F; c) F; d) V; e) V. **2.38** a) 5.48 kJ, -5.48 kJ, 0, 0. **2.39** a) 300 K, 0.500 atm; b) 189 K, 0.315 atm. **2.40** a) 0, 98.9 J, 98.9 J, 138.5 J. **2.42** a) F; b) V; c) F; d) F; e) F. **2.43** a) Proceso; b) propiedad; c) proceso; d) proceso. **2.44** a) ∞; b) -∞; c) ∞; d) 0. **2.45** a)  $q > 0, w < 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$ ; b)  $q > 0, w > 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$ ; c)  $q = 0, w < 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$ ; d)  $\Delta H = 0, \Delta U = 0, w < 0, q > 0$ . **2.46** a)  $w = 0, q = 0, \Delta U = 0$ . **2.48** a)  $q = 1447$  cal,  $w = -397$  cal,  $\Delta U = 1050$  cal,  $\Delta H = 1447$  cal. **2.49** a) 6010 J, 0.165 J, 6010 J, 6010 J; b) 7.55 kJ, -0.080 J, 7.55 kJ, 7.55 kJ; c) 40655 J, -3101 J, 37554 J, 40655 J. **2.50** a) 6240 J, 10400 J. **2.53** a) Cinético; b) cinético; c) ambos. **2.59** a) 0.003637 K<sup>-1</sup>. **2.65** Aumenta. **2.66** a) Intensivo, kg/m<sup>3</sup>; b) extensivo, J; c) intensivo, J/mol. **2.71** a) F; b) F; c) F; d) F; e) F; f) F; g) F; h) V; i) F; j) F; k) F; l) V; m) F; n) F; o) F; p) V.

**3.1** a) V; b) V; c) V; d) F. **3.2** a) 74.6%; b) 746 J, 254 J. **3.3** 2830 K. **3.5** c) 15 J. **3.7** a) F; b) V; c) V; d) V; e) V; f) F;

g) F; h) F; i) F; j) V; k) V. **3.8** a) 17.9 cal/K; b) -2.24 cal/K. **3.9** 4.16 cal/K. **3.10** 160.26 J/K. **3.12** a) 6.66 J/K; b) 14.1 J/K. **3.14** -2.73 cal/K. **3.16** a) 32.0°C; b) -1.59 cal/K; c) 1.87 cal/K; d) 0.28 cal/K. **3.17** 8.14 J/K. **3.18**  $-2.03 \times 10^{-5}$  cal/K. **3.20** a) F; b) F; c) V; d) V; e) V; f) F; g) V; h) F. **3.21** a) positivo; b) positivo; c) cero; d) positivo. **3.24** a) 373.2°C; 199.99°C. **3.27** b) 7. **3.28** a) q; b) T. **3.31** a) Reversible; b) irreversible; c) irreversible. **3.32** a) 10 g; 10 g. **3.38** a) 0; c) 0.008 cal/K. **3.39** a) J/K; e) sin unidades; f) kg/mol. **3.40** c), e). **3.41** a) F; b) V; c) F; d) F; e) V; f) F.

**R3.1** a) Fusión del hielo a 0°C y 1 atm. (Son posibles otras respuestas.) d) Imposible. f) Un ciclo de Carnot. **R3.2** a) Calor de fusión del hielo a 0°C; densidad del agua y el hielo a 0°C y 1 atm. b) Calor de fusión del Na en su punto de ebullición normal; el punto de ebullición normal del Na. **R3.3** 49.1 g/mol. **R3.4** a) F. b) F. c) F. d) V. e) V. f) F. **R3.5** a) kg; b) kg/m<sup>3</sup>; c) J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; d) K<sup>-1</sup>. g) N/m<sup>2</sup> = Pa. **R3.6**  $\Delta U = 1.09$  kJ,  $\Delta H = 1.82$  kJ,  $q$  y  $w$  no pueden calcularse. **R3.7**  $q = 19.6$  kJ =  $\Delta H$ ,  $\Delta S = 69.4$  J/K. **R3.10** 16.1<sub>5</sub> kg, 0.21 bar, no. **R3.11** a) 0, 0, 0, positivo; b) positivo, positivo, positivo, positivo; c) negativo, positivo, negativo, negativo. **R3.12**  $\Delta U/n = (a - R)(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_1^{-1} - T_2^{-1})$ . **R3.14** positivo, negativo, positivo. **R3.15** a)  $P dV + V dP$ ; b)  $dU + P dV + V dP$ .

**4.1** a) V; b) F; c) V; d) F; e) F; f) V. **4.2** a)  $\Delta G = 0, \Delta A = 0.330$  J. **4.3** a)  $C_V$ . **4.6** a) 2040 atm; b) -0.0221 K/atm. **4.7** 72 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. **4.8** a) 150 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; b) 3.5 J mol<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; c) 300 J/cm<sup>3</sup>; d) 0.50 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>; e) -0.005 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>. **4.18** a)  $-1.66 \times 10^{-6}$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; b) 6.64 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. **4.24** a) V; b) V. **4.25** -3220 J, -3220 J. **4.26** a)  $\Delta A < 0, \Delta G = 0$ ; b)  $\Delta A > 0; \Delta G = 0$ ; d)  $\Delta A < 0, \Delta G < 0$ . **4.28** a) 0; b) -28 cal. **4.29** -840 J, -840 J. **4.31** 302 J. **4.33**  $T_{\text{final}} = 30.02$ °C. **4.35** a) V; b) V; c) F; d) V; e) F; f) V; g) F. **4.38** a) F; b) F; c) V; d) F. **4.40** a) Gas; b) ninguno; c) líquido; d) sólido. **4.42** -5 para O<sub>2</sub>. **4.44** -0.45 mol. **4.45** a) No; b) no; c) no; d) sí; e) sí; f) no. **4.47** a) Todos son 0; b)  $\Delta U = 0$ . **4.51** a) J. **4.57** a)  $C_p$ ; b)  $\mu_i^\alpha$  y  $\mu_i^\beta$ . **4.58** a) F; b) V; c) F; d) F; e) V; f) V; g) F; h) F; i) V; j) F; k) V; l) F; m) F; n) F; o) F.

**5.1** a) F; b) F; c) F. **5.2** a) F; b) V; c) V; d) V. **5.4** a) -638 kJ/mol; b) -1276 kJ/mol; c) 319 kJ/mol. **5.5** a) F; b) V; c) V. **5.9** a) V; b) V; c) V; d) V; e) F. **5.10** a) -1124.06 kJ/mol; b) -1036.04 kJ/mol; c) -956.5 kJ/mol. **5.11** a) -2801.6 kJ/mol, -2801.6 kJ/mol; b) 24.755°C. **5.12** 24.755°C. **5.13** a) 12.01 kJ/K; b) -5186 kJ/mol, -5191 kJ/mol. **5.14**  $\Delta U_{298}^\circ \approx -29.98$  kJ/mol,  $\Delta H_{298}^\circ \approx -20.06$  kJ/mol. **5.15** a) -3718.5 J/mol; b) -3716.7 J/mol. **5.16** -248 kJ/mol, -239 kJ/mol.

**5.17**  $-558$  kJ/mol,  $-546$  kJ/mol. **5.18**  $-196\frac{1}{2}$  kcal/mol. **5.20**  $-85$  kJ/mol. **5.21** b)  $-4.6$  J/mol. **5.22** a) 0; b) 288.2 J/mol. **5.23** a) V; b) V; c) F; d) F. **5.24** a)  $-1118.7$  kJ/mol; b)  $-1036.7$  kJ/mol. **5.30** F. **5.33** a)  $20.11_5$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ; b)  $20.11_9$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **5.35** a)  $69.91$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ; b)  $81.59$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **5.36** a)  $-390.73$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ; b)  $-152.90$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **5.37** a)  $-374.76$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **5.41**  $-197.35$  kJ/mol. **5.42** b)  $-1007.53$  kJ/mol,  $-990.41$  kJ/mol,  $-949.6$  kJ/mol. **5.43** a)  $-980.09$  kJ/mol; b)  $-979.39$  kJ/mol. **5.44** a)  $-61.16$  kJ/mol; b)  $-306.67$  kJ/mol. **5.47**  $179.29$  kJ/mol. **5.50** a) 42 kJ/mol. **5.52**  $61.8$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **5.56** a) Pa; b) J. **5.59** a) No; b) no; c) sí; d) no; e) sí; f) sí; g) sí. **5.60** 2400 K. **5.64** a) V; b) F; c) F.

**6.1**  $-6.9$  kJ. **6.2** a) V; b) V; c) V. **6.3** a) 3.42,  $-10.2$  kJ/mol. **6.4** 0.0709, 13.2 kJ/mol. **6.5** 24.0,  $-8.55$  kJ/mol. **6.10** a) V; b) b) F; c) F; d) F; e) V; f) F; g) V; h) V. **6.13** a)  $\Delta H^\circ = 94.8$  kJ/mol,  $\Delta G^\circ = -3.05$  kJ/mol,  $\Delta S^\circ = 183$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **6.23** a) T; b) F. **6.24** 22.2. **6.25** 1.50 mol CO $_2$ , 0.50 mol CF $_4$ , 0.0008 mol COF $_2$ . **6.32** 0.633 mol, 2.633 mol, 2.367 mol. **6.33**  $3.0 \times 10^{-7}$ , 0.50;  $x_{Cl_2} = 0.36_6$ . **6.38** c) 157 kJ/mol. **6.41** a) No; b) no; c) no; d) no; e) no; f) no; g) sí; h) no; i) sí. **6.54**  $\Delta S^\circ = 34.5$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ,  $\Delta C_p^\circ = 0$ . **6.57** a) Sí; b) no. **6.67** a) F; b) F; c) V; d) F; e) F; f) V; g) V; h) F; i) F; j) V; k) V; l) F; m) F; n) V.

**R6.1**  $-87.5$  kJ/mol,  $-295$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **R6.2** a)  $C_p/T$ ; b) V. **R6.4**  $-302.5$  kJ/mol,  $-291.4$  kJ/mol. **R6.5** c). **R6.6** a) 0.037 mol N $_2$ O $_4$ ; b) 0.017 mol NO $_2$ . **R6.7** a) F. b) F. c) V. **R6.8** a) Sacarosa sólida. b) Igual. **R6.9** a) J; b) J/mol; c) sin unidades. **R6.10**  $\Delta H = -6010$  J,  $\Delta G = 0$ . **R6.11** a) T y P; mínimo. b) aislado; disminuir. **R6.12** 0.053 J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **R6.16** a)  $\mu^{\text{sacarosa}(s)} = \mu^{\text{sacarosa}(ac)}$ . **R6.17**  $-115.05$  kJ/mol.

**7.1** a) F; b) F. **7.2** a) 3; T, P, fracción molar de sacarosa; b) 4; c) 3; d) 2; e) 1. **7.4** a) 3; b) 4. **7.5** a) 4; b) 3; c) 2; e) 1. **7.7** a) 2. **7.10** a) V; b) V; c) F; d) F; e) V; f) V; g) V; h) V; i) V. **7.11** a) Líquido; b) gas. **7.12** a) 1; c) 0. **7.13** a) 0.130 g líquido y 0.230 g vapor; b) 0.360 g vapor. **7.14** a) Gas; b) sólido; c) gas. **7.16** a) Ar; b) H $_2$ O. **7.21** a) V; b) V; c) F; d) V; e) F; f) F. **7.22** 545 torr. **7.23** a) 134 atm. **7.24** a)  $-38.4^\circ\text{C}$ . **7.27** 42.7 kJ/mol. **7.28** a) 1481 torr; b)  $85^\circ\text{C}$ . **7.29** c)  $350^\circ\text{C}$ . **7.35** a)  $15.4$  torr, 200 K; b) 7.9 kJ/mol. **7.38**  $7\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ . **7.45** a) V; b) V. **7.47** a)  $4.8$  cm $^2$ ; b)  $1.0 \times 10^6$  cm $^2$ . **7.48** 0.022 mJ. **7.49** 20.2 mN/m. **7.50** 6.0%. **7.51**  $4.9 \times 10^{-6}$  atm. **7.52** a) F; b) V. **7.53** 762.7 torr. **7.54** 22.6 dina/cm. **7.55** 3.22 cm. **7.56** 18.0 cm. **7.58** 53.0 dina/cm. **7.68** b) 108 torr. **7.72** b) 17.726 torr. **7.73** a) V; b) V; c) F; d) F; e) V; f) F; g) V; h) F; i) F.

**8.1** a) Pa m $^6$ /mol $^2$  y m $^3$ /mol. **8.3** a) 19.5 atm; 23.5 atm; b) 1272 cm $^3$ , 1465 cm $^3$ . **8.7** a) 317 atm; b) 804 atm; c) 172 atm. **8.10** a)  $1.34 \times 10^6$  cm $^6$  atm mol $^{-2}$ , 32.0 cm $^3$ /mol; b)  $-131$  cm $^3$ /mol a 100 K. **8.20** b) 0.375. **8.21** 132 atm. **8.27** 13 cal/mol, 0.028 cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **8.35** 49 atm, 565 K, 260 cm $^3$ /mol. **8.40** a) Ne, Ne, Ne, Ne. **8.41** 166 cm $^3$ /mol, valor experimental 176 cm $^3$ /mol. **8.45** (a) F; (b) F.

**9.1** a) mol/m $^3$ ; b) mol/kg; c) sin unidades. **9.2** c; c; **9.3** a) 0.116 mol; b) 0.398 mol; c) 0.598 mol. **9.4** a) 0.9518 g/cm $^3$ ;

b) 13.37 mol/kg. **9.5** 0.474 mol/kg, 0.00846. **9.10** a) F; b) F; c) F; d) V; e) V; f) F; g) F; h) V; i) V. **9.11** 1011.9 cm $^3$ . **9.13** 40.19 cm $^3$ /mol. **9.14** 36.9 cm $^3$ /mol, 18.1 cm $^3$ /mol. **9.23** 16.9 $_5$  cm $^3$ /mol, 57.3 cm $^3$ /mol. **9.24** a)  $14.0$  cm $^3$ /mol, 40.7 cm $^3$ /mol; b) 16.5 cm $^3$ /mol, 40.2 cm $^3$ /mol. **9.32** a) F; b) V; c) V; d) F. **9.33** No. **9.34** a) V; b) V; c) F; d) F; e) F; f) V. **9.36**  $-3.98$  kJ, 0, 13.6 J/K, 0. **9.37** a) 40.4 torr, 10.2 torr; b) 0.798, 0.202. **9.38** 0.211, 0.789. **9.39** 173 torr, 60.8 torr. **9.41** 0.8729 g/cm $^3$ . **9.48** a) 171.03 torr, 6.92 torr; b) 0.9611 $_1$  y 0.0388 $_9$ ; c) 692 torr; d) 183.14 torr. **9.49** b) 433.90 torr; c) 903 torr. **9.53** a)  $6.8_2 \times 10^4$  atm; b) 164 mg. **9.62** 2.40 atm, 0.83. **9.70** a) V; b) F; c) F; d) V; e) F; f) V.

**R9.1** a) 0; b) 1; c) 2. **R9.2**  $RT \ln(P_2/P_1) + B(P_2 - P_1)$ . **R9.3** 8.20 kJ/mol, 111.8 K. **R9.4** a) F. b) V. c) F. d) V. **R9.6** 226 torr, 81 torr. **R9.7** a) agua: ninguna ley; etanol: ninguna ley. b) acetona: ley de Raoult; agua: ley de Henry. **R9.10** a) Dos, T y fracción molar del benceno en el líquido. c) Tres. **R9.11** 3.1 km (suponiendo una temperatura del aire de  $20^\circ\text{C}$ ). **R9.13** 108 atm.

**10.1** a) V; b) V; c) V; d) V; e) F. **10.2** a) No; b) sí; c) sí; d) sí. **10.6** a) V; b) V. **10.7** a) 1.11, 2.04; c)  $-702$  J; d)  $-1.28$  kJ. **10.9** b) 0.843, 0.0337, 1.0036, 0.9635. **10.12** a) 0.9823. **10.21** 1.327, 0.0349, 1.94. **10.24** a) 1, 1, 1,  $-1$ ; b) 1, 2, 2,  $-1$ ; e) KCl. **10.27** a) 1; b) 1.587; c) 1. **10.30** a) 0.990; b) 0.843. **10.34** b) 2.85, 3.16. **10.35** 0.330 mol/kg. **10.39** 0.630. **10.46** a) 0.214; b) 0.553, 0.390. **10.49** a)  $-79.885$  kJ/mol,  $-55.84$  kJ/mol, 80.66 J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **10.55** a) 16.8 kJ/mol; b)  $-17.2$  kJ/mol. **10.57**  $-131.23$  kJ/mol,  $-167.16$  kJ/mol, 56.3 $_6$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . **10.61** a) 0.997, 0.928; b)  $f_i = 2.32$  atm. **10.63** a) 15.69 kJ; b) 17.1 kJ. **10.66** a) 0.9841, 0.9776, 0.9810, 0.9841. **10.73** a) V; b) F; c) V; d) V; e) F; f) F.

**11.1** a) V; b) V. **11.2** a) F; b) F; c) F; d) F. **11.3** b) **11.4** a) 0.0064 $_2$  mol/kg; b) 0.0079 mol/kg; c) 0.000169 mol/kg. **11.7**  $1.27 \times 10^{-7}$  mol/kg. **11.8**  $1.34 \times 10^{-7}$  mol/kg. **11.10**  $1.05 \times 10^{-7}$  mol/kg. **11.11**  $4.28 \times 10^{-4}$  mol/kg. **11.13**  $2.2 \times 10^{-9}$  mol/kg. **11.16**  $\gamma_{\pm}^\ddagger = 0.198$ . **11.23** 1, 1.01, 1.11, 2.98. **11.24** 0.00805 mol/kg. **11.27** a) 8.7; b) 0.61. **11.28**  $2.51 \times 10^{-5}$  mol $^2$ /kg $^2$ . **11.29**  $1.4 \times 10^{-23}$ . **11.30** 2.72 mol Fe $_3$ O $_4$ . **11.31** a) 0.039 mol CaCO $_3$ ; b) 0 mol CaCO $_3$ . **11.37** b) 4.5 bar. **11.38** 79.9 $_0$  kJ/mol,  $-75.3$  mol $^{-1}$  K $^{-1}$ , 57.4 $_5$  kJ/mol. **11.44**  $-3.47$  kJ/mol. **11.47** a) F; b) V; c) F; d) F; e) F; f) F; g) F.

**12.1** a) V; b) V. **12.2** a) V; b) F. **12.3** 1073.4 torr. **12.4** a) V; b) F; c) F; d) V; e) V; f) V; g) V. **12.5**  $2.51^\circ\text{C}$ . **12.6** 339. **12.8** a) 180; b) 10.8 kcal/mol. **12.12** 6.89 kcal/mol. **12.15** 0.027 mol naft., 0.014 mol antr. **12.17** F. **12.18** a) 6.78 atm; b) 0.99431, 0.99969. **12.19** 56 000. **12.20** 736 cm. **12.21** 55 500. **12.24** 29.0. **12.26** b) 1.95 atm. **12.36** a)  $x_{B,v} = 0.75$ ; b)  $x_{B,l} = 0.04$ . **12.38** 0.5 g nic. y 5.7 g agua; 9.5 g nic. y 4.3 g agua. **12.52** a) 0.306; b) 0.306; c) 0.036. **12.68** Sí. **12.69** a) 2; b) 1; c) 0. **12.70** 1.20. **12.73** a)  $100.15^\circ\text{C}$ ; b) 23.61 torr. **12.75** a) F; b) V; c) F; d) F; e) V; f) V; g) F; h) V; i) F.

**R12.1** 0.564. **R12.2** a) No. b) No. d) Sí. **R12.3** a) No. b) Sí. **R12.5** b) 0.17, 0.63; c)  $n_{\text{R}}^{\text{a}} = 0.33$  mol,  $n_{\text{R}}^{\text{b}} = 1.97$  mol;  $n_{\text{S}}^{\text{a}} = 1.62$  mol. **R12.6** a) 0.0108 mol/kg; b) 0.0130 mol/kg.

**R12.8** 0.651, 0.945. **R12.11** 96. **R12.12**  $n_B^\alpha = 0.15_2 \text{ mol}$ ,  $n_C^\alpha = 1.22 \text{ mol}$ . **R12.13** a) Hipotético. b) Realizable. c) Hipotético. **R12.14**  $1.78 \times 10^{-10}$ ,  $1.4 \times 10^{-9}$ .

**13.1** a) Sí; b) no. **13.2** a) V; b) V; c) V. **13.3**  $4.6 \times 10^{-8} \text{ N}$ . **13.4** a)  $3.6 \times 10^{10} \text{ V/m}$ ; b)  $0.90 \times 10^{10} \text{ V/m}$ . **13.5**  $-3.60 \text{ V}$ . **13.6** a) F; b) F. **13.7** a)  $5.79 \times 10^5 \text{ C}$ ; b)  $-5.79 \times 10^4 \text{ C}$ . **13.8** V. **13.9**  $1 \times 10^4 \text{ J/mol}$ . **13.10** a) F; b) V; c) F. **13.12** a) V; b) V; c) V; d) F. **13.13** a) 2; b) 1; c) 2; d) 6; e) 2. **13.14**  $-0.458 \text{ V}$ . **13.17** a) 0.1966 V; b) 0.930, 0.786. **13.23** a) F; b) V. **13.24** a) 0.355 V; b) 0.38 V. **13.25** a)  $-1.710 \text{ V}$ . **13.26** a)  $2.1 \times 10^{41}$ ; b)  $5.0 \times 10^{-27}$ . **13.28** b)  $-0.164 \text{ V}$ . **13.29** b) 0.354 V; c) 0.273 V. **13.30** 1.157 V. **13.31**  $-0.74 \text{ V}$ . **13.32** 1.093 V. **13.35** a) 0.0389 V. **13.36**  $-0.0205 \text{ V}$ . **13.37** a) V; b) F. **13.38** b) 0.0458 V; c) 0.0458 V; d)  $-8.84 \text{ kJ/mol}$ ,  $10.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $65.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . **13.39** 2. **13.41**  $8 \times 10^{-9}$ . **13.42** a)  $-54.4 \text{ kJ/mol}$ ,  $3 \times 10^9$ ; b)  $-27.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $6 \times 10^4$ . **13.47**  $-0.152 \text{ V}$ . **13.48** 0.84. **13.49**  $-131.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $-131.2 \text{ kJ/mol}$ . **13.51** b)  $1.75 \times 10^{-5}$ . **13.53** 4.68. **13.54**  $-0.0104 \text{ V}$ . **13.60**  $1.25 \times 10^{-39} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}$ ,  $1.12 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ . **13.61** b) 1.00687. **13.62**  $6.19 \times 10^{-30} \text{ C m}$ ,  $1.4 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m N}^{-1}$ . **13.70** a) C; b) m; c)  $\text{N/C} = \text{V/m}$ ; h)  $\text{J/mol}$ .

**14.1** a) V; b) F. **14.2** a) V; b) F; c) V; d) V. **14.3** a) 3720 J. **14.4** a)  $1.18 \times 10^{-20} \text{ J}$ . **14.5** 1.366. **14.7** 18.5 K. **14.8**  $1.3_7 \times 10^7 \text{ J}$ . **14.9** a) 0 a  $\infty$ ; b)  $-\infty$  a  $\infty$ . **14.10** a) V; b) F; c) V; d) F. **14.11** a)  $1.1 \times 10^{18}$ ; b)  $7.45 \times 10^{17}$ . **14.12**  $1.24 \times 10^{-6}$ . **14.15** a)  $4.50 \times 10^4$ ; b) 1750 K. **14.20** a)  $5.32 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ; b)  $4.90 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ; c)  $4.35 \times 10^4 \text{ cm/s}$ . **14.30**  $\text{C}_3\text{H}_6$ . **14.31** 0.0152 torr. **14.34** 6.5 mg. **14.35**  $8.9 \times 10^{17}$ ,  $5.8 \times 10^{-4} \text{ g}$ . **14.37** a) V; b) F. **14.40** a)  $7.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ; b)  $8.7 \times 10^{28} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . **14.42** b)  $5.1 \times 10^5 \text{ \AA}$ . **14.43** 458 torr. **14.44** 0.80 torr. **14.45** 5060 m. **14.46** 0.064 torr. **14.52** 3.5, 15.17. **14.62** a) F; b) V; c) V; d) F; e) F; f) V; g) F.

**15.1** a) V; b) V; c) F. **15.2** a) 288 J; b) 0.161 J/K. **15.3** 0.142 y  $0.166 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **15.5**  $6.05 \text{ mJ K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **15.6** a) F; b) V; c) V; d) V. **15.8** a) 5.66 cP; b) 187. **15.9** a)  $-35 \text{ Pa/m}$ ; b) 17 cm/s; c) 1100, 6400. **15.10** 0.58 mg/s. **15.11** 0.326 cP. **15.14** 420 cm/s, 0.37 cm/s. **15.15** 4.59  $\text{\AA}$ , 3.85  $\text{\AA}$ , 3.69  $\text{\AA}$ . **15.16**  $1.20 \times 10^{-4} \text{ P}$ . **15.17** a) 400 kg/mol, 500 kg/mol; b) 300 kg/mol, 400 kg/mol. **15.18** 390000. **15.19** a) F; b) F; c) V; d) F; e) V; f) F. **15.20** a)  $2 \times 10^{13}$  años. **15.21** a) 0.025 cm; b) 0.19 cm; c) 0.95 cm. **15.23**  $6.6 \times 10^{23}$ ,  $5.9 \times 10^{23}$ ,  $7.8 \times 10^{23}$ . **15.24**  $-0.083 \text{ \mu m}$ ,  $2.5 \text{ \mu m}$ . **15.25** a) 0.16  $\text{cm}^2/\text{s}$ ; b) 0.016  $\text{cm}^2/\text{s}$ . **15.26** b)  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . **15.27**  $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . **15.28** b) 0.40  $\text{cm}^2/\text{s}$ . **15.29**  $9.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . **15.33**  $6.3 \times 10^4$ .

**15.35**  $6.2 \times 10^{18}$ . **15.36** 0.0104  $\Omega$ . **15.37** 0.25 A. **15.38** 1.0 V/cm. **15.39** a) V; b) V; c) F; d) F; e) V. **15.40** 1.19 g. **15.41** c)  $472.21 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . **15.42** a)  $248.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ; b)  $124.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$ . **15.43**  $4.668 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 0.3894. **15.45**  $t_+ = 0.4883$ . **15.46** a)  $100.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ; b)  $391 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . **15.48** a)  $6.99 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; b) 0.017 cm/s; c) 1.37  $\text{\AA}$ . **15.49** b)  $307 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . **15.50** 0.426, 0.574. **15.52** 0.536 mmol. **15.56** c)  $89.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . **15.57** a)  $140.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $0.000281 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; b) 35.5 k $\Omega$ . **15.58**  $9.9_7 \times 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . **15.59** a)  $3.6 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . **15.60**  $1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

**16.1** a) F; b) F; c) V; d) F; e) V; f) F; g) V; h) F. **16.2** a)  $\text{s}^{-1}$ ; b)  $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.4**  $-0.002 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.5** a)  $7.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $8.5 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ ; b)  $-1.4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $1.0 \times 10^{18}$ ; d)  $3.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $14 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $17 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ . **16.13** a)  $-k_1[\text{B}]$ ; b)  $-k_1[\text{B}]$ ,  $k_1[\text{B}] - k_2[\text{E}]$ ,  $k_2[\text{E}]$ . **16.14** a) F; b) F; c) V. **16.15** a) 0.00066  $\text{s}^{-1}$ , 0.00133  $\text{s}^{-1}$ ; b) 905 s, 1731 s. **16.16** a)  $2.00 \times 10^4 \text{ s}$ ; b)  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . **16.18** a) 0.030 mol  $\text{NO}_2$ , etc.; b)  $1.44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.24**  $n < 1$ . **16.26** a) 6.75; b) 3. **16.29** a) 3/2; b)  $0.008 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ . **16.31**  $0.00161 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.32** b)  $0.0071 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.33** b)  $0.33 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . **16.34**  $0.036 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . **16.36**  $0.0188 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . **16.38** a) V; b) V. **16.39**  $8.0 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.41** a) V; b) F. **16.45** a)  $60 \text{ s}^{-1}$ . **16.60** a) F; b) F; c) F. **16.61**  $0.018 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.62**  $7 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 162 kJ/mol. **16.63** 45.5 kcal/mol,  $1.9 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.65** b) 77  $\text{min}^{-1}$ . **16.66** b) 3.87  $\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $2.36 \times 10^{10} \text{ s}$ ,  $8.95 \times 10^5 \text{ s}$ , 795 s. **16.69** 342 kJ/mol. **16.71** a) 145 kJ/mol; b) 1.28. **16.73** a) 1; b) 83. **16.79**  $k_1 = 0.256 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1}/k_2 = 2250 \text{ L/mol}$ . **16.86** a)  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 3000, 0.0006 mol  $\text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.90**  $1.3 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **16.91** b) 19 kJ/mol. **16.92** a) F; b) V; c) F; d) F. **16.93**  $7.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,  $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . **16.96** a) 179  $\text{cm}^2/\text{g}$ , 0.36  $\text{atm}^{-1}$ . **16.102** a)  $-210 \text{ kJ/mol}$ . **16.105** 0. **16.108** a)  $1.3_8 \times 10^{15}$ ; b) 0.080, 0.67. **16.109** a)  $5.6 \times 10^{11} \text{ s}$ . **16.110**  $3.7 \times 10^{-9} \text{ cm}$ ,  $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ . **16.111** b) 180 s. **16.113** c)  $6 \times 10^{10}$ . **16.116** a) V; b) V; c) V; d) V; e) V; f) F; g) V; h) F; i) V; j) V; k) F; l) F; m) F; n) F.

**R16.1**  $6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 482 m/s. **R16.2**  $t_{1/2} = 0.693/(\lambda_1 + \lambda_2)$ . (Véase el problema 16.19.) **R16.4** Por 5.29. **R16.5**  $2^{1/2}$ . **R16.7**  $0.0294 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . **R16.8**  $-0.796 \text{ V}$ . **R16.9** 5.32  $\text{\AA}$ . **R16.10** 3.47  $\text{\AA}$ . **R16.12**  $0.00019 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **R16.13**  $4.0 \times 10^{21}$ . **R16.16** b)  $r = (k_2 k_1/k_{-1})[\text{A}][\text{B}][\text{E}]/[\text{C}]$ . **R16.17** a) F. b) F. c) F. d) V. e) V.



# Índice analítico

---

## A

ABI Prism 3700, 467  
abcisa, 338  
aceleración centrípeta, 457  
actividad, 273, 307, 542  
adaptable, 503  
adiabáticas, 77, 79, 98, 99, 100  
aditividad  
  de enlace, 153  
  de grupo de fase gaseosa, 154  
ADN, 466, 467  
adsorbato, 531, 535  
adsorbente, 531  
adsorción  
  disociativa, 533, 539  
  física, 532  
  no disociativa, 539  
  no disociativa o molecular, 533  
  química, 532  
  velocidades de, 539  
Adv. Catal., 510  
*Advances in Inorganic and Bioinorganic  
  Reaction Mechanisms*, 502  
aerodinámico, 445  
aerosoles estratosféricos, 529  
agua  
  líquida saturada, 318  
  supercrítica, 230  
Agmon, N., 464  
aislador eléctrico, 459  
ajuste polinómico, 141  
amalgama, 381  
*American Scientist*, 447  
ampere, 457  
análisis térmico, 353  
analito, 382  
Anderson, J. W., 529  
anfótera, 309  
ánodo, 378, 380, 393, 396  
Antártico, ozono del, 529  
anticatalizador, 116  
aparato de Hittorf, 476  
aplicabilidad, 428  
aproximación  
  de etapa limitante de velocidad, 495  
  del equilibrio, 495  
  del estado estable, 497  
AqualibWeb, 318  
ARN, 529  
Arnot, J. A., 347  
Arquímedes, principio de, 448  
arrastré, 448  
  velocidad de, 462

asociación iónica, 293, 295  
ASOG, 283  
atmósfera, 353, 355, 432, 433, 437  
  isotérmica, 432  
*Atmospheric Chemistry and Physics*, 516  
atomización, 153  
atracción  
  electrostática interiónica, 293  
  intermolecular, 231  
atracciones  
  interiónicas, 463  
  intermoleculares, 138, 227  
aumento  
  de entropía, 124  
  del punto de ebullición, 332  
  en la energía interna, 108  
Avogadro, 455, 456, 459  
Azeotropic Data III, 343  
azeótropo, 343

## B

balanza de corriente, 458  
bananatrodo, 382  
base de Bronsted, 321  
batería, 396  
Benesi, A. J., 523  
Benson, S. W., 484  
Bernasconi, 484, 499  
Bernoulli, Daniel, 411  
BET, 541  
bimoleculares, 494, 506, 510  
Biochemistry, 531  
Biometrics, 547  
biomoléculas, 440  
Biophys. Chem., 531  
biosensor, 382  
Biosensors, 382  
Birk, J. P., 492  
Blacklow, S. C., 531  
Bockris, J. O. M., 465  
Bockris y Reddy, 293  
bomba atómica, 428, 527  
bomba calorímetro adiabática, 133  
Boyd, R. K., 509  
Brandrup, J., 451  
Braunstein, J., 460  
Bunnett, J. F., 484, 499

## C

Cálculo  
  de concentraciones iónicas, 473  
  de diagramas de fase, 357

de la capacidad calorífica de un gas  
  monoatómico ideal, 435  
de la conductividad, 472  
de la conductividad molar, 472  
de la conductividad térmica, 472  
de la energía traslacional molecular  
  promedio, 435  
de la frecuencia de colisiones  
  individuales, 435  
de la presión osmótica, 360  
de las cantidades de reactivos, 541  
de las presiones en una atmósfera  
  isotérmica, 435  
de la trayectoria libre media, 435  
de la velocidad cuadrática media de  
  moléculas de gas, 435  
de la velocidad de escape, 435  
de los pesos moleculares de polímeros,  
  472  
de pesos moleculares, 360  
de pesos moleculares de viscosidad, 472  
de valores iónicos, 472  
del descenso del punto de congelación, 360  
del diámetro de esfera sólida, 472  
cálculos de equilibrio de gas ideal, 161-187  
calentamiento con presión constante, 82  
Calomel, 381  
calor  
  de reacción, 130  
  diferencial de disolución, 254  
  integral de disolución, 254  
  irreversible isotérmico, 143  
calores de fusión y vaporización, 146  
calorimetría, 133  
calorímetro adiabático de presión constante,  
  134  
cambio  
  contrarrestante, 182  
  de capacidad calorífica normal, 139  
  de composición irreversible, 107  
  de energía de Gibbs de una reacción, 319  
  de energía interna normal, 134  
  de entalpía molar, 145  
  de entalpía normal, 131  
  de entropía, 124  
  de entropía del universo, 86  
  de entropía normal, 147  
  de estado general, 84  
  de estado irreversible, 83  
  de estado reversible, 83  
  de fase, 104  
  de fase irreversible, 84  
  de fase reversible, 115

- de fase reversible, 81
- de la composición del sistema, 107
- de la energía de Gibbs estándar, 307
- de presión isotérmica, 144
- de presión isotérmico, 181, 183
- reversible, 106
- cambios
  - de entalpías, 130, 131
  - de entropía, 115
  - de fase, 115, 145
  - internos en el sistema, 124
  - normales de entalpía, entropía y energía de Gibbs, 155
- Campbell, J. A., 526
- campo
  - de fuerza de un dipolo, 400
  - eléctrico, 367, 369
  - eléctrico E, 369, 370
- cantidad de estado estándar, 308
- cantidades de mezcla, 250, 257
- capacidad calorífica, 248
- capacidades caloríficas molares, 145
- capacitor, 402
- carga negativa, 370
- cargas netas de fases de sistemas electroquímicos, 372
- Carnot, principio de, 76, 89
- catálisis
  - enzimática, 538
  - heterogénea, 535, 538, 539, 541
  - heterogéneas, 526
  - homogénea, 526
  - mediante enzimas, 541
- catalizador, 481, 526, 541
  - homogéneo, 526
- catalizadores
  - heterogéneos, 536
  - metálicos, 536
- cátodo, 378, 380, 389, 393, 396
- celda
  - de combustible, 396
  - de concentración, 391
  - de Daniell, 376, 378, 379, 380, 382, 383, 390, 391
  - electrolítica, 380
  - electroquímica, 380
  - fotoeléctrica, 519
  - galvánica(o voltaica), 375, 376, 380, 382, 391, 394, 396
  - galvánica, 375
  - galvánica reversible, 405
  - irreversible, 380
  - química, 391
  - reversible, 380, 383, 384
- celdas
  - electroquímicas, 384
  - galvánicas, 367, 380, 400
  - galvánicas reversibles, 383
- célula eucariótica, 454
- células biológicas, 454
- células nerviosas, 454
- cerámicos, 337
- cero absoluto, 143
- Chem. Eng. Technol., 228
- Chemical Engineers' Handbook*, 300
- Chemical Kinetics Simulator, 504
- Chem. Phys. Lett., 464
- Chem. Rev., 295, 509, 536
- ChemSage, 317, 318
- Chilton, C. H., 300
- choque, tubo de, 520
- ciclo reversible, 77, 79, 81, 97
- ciencia de materiales, 337
- cinética, 439, 523
  - de desorción, 539
  - de enzimas, 541
  - de las polimerizaciones, 516
  - de reacción, 522
  - de reacciones, 429, 479
  - de soluciones, 483
  - en fase gaseosa, 542
  - física, 439, 479
  - química, 439, 479
- circuito para la celda de Daniell, 377
- Clausius, 73, 74, 80, 88, 98
- CO<sub>2</sub> supercrítico, 230
- cociente
  - de actividad, 384
  - de reacción, 173, 180, 181, 321, 384
  - de viscosidad, 450
- coeficiente
  - de actividad de la ley de Raoult, 284
  - de actividad del soluto, 282
  - de actividad en la escala de molalidad, 283
  - de actividad iónica molal medio, 309
  - de actividad media del electrolito, 288
  - de actividad  $\gamma_i$ , 274
  - de autodifusión, 453
  - de difusión, 452
  - de difusión de trazador, 453
  - de distribución, 346
  - de fricción, 448
  - de fugacidad, 299, 300, 316
  - de Joule-Thomson, 111, 241
  - de reparto, 346
  - de sedimentación, 457
  - de transmisión, 428
  - de unión, 539
  - estequiométrico, 482
  - osmótico práctico, 289
  - osmótico práctico (solvente), 304
- coeficientes
  - de actividad, 277, 279, 283, 309, 317
  - de actividad de la ley de Henry, 284
  - de actividad de solución diluida, 291
  - de actividad electrolítica, 288
  - de actividad iónica, 289, 317
  - de difusión en líquidos, 472
  - de fugacidad, 300, 317
  - estequiométricos, 122, 307, 318
  - viriales, 226
- cohesión, 232
- colisiones
  - intermoleculares, 429
  - moleculares, 424
- combustión, 133, 137
- complejo enzima-sustrato, 529
- comportamiento
  - de gases, 243
  - diluido ideal, 284
  - ideal, 225, 274
- composición
  - de equilibrio, 317
  - de equilibrio en sistemas no ideales, 307
  - eutéctica, 348
  - total del sistema de dos fases, 339
- compresibilidad, 112
  - isotérmica, 225
- concentración, 166, 167, 243
  - de la masa del soluto, 333
  - estequiométrica, 470, 472
  - molar, 243, 333, 480
- concentraciones
  - iónicas, 470
  - molares, 313
- concepto de vida media, 486
- condensador, 402
- condición
  - de electroneutralidad, 312
  - de equilibrio, 123, 314
  - de equilibrio de fase, 123
  - de equilibrio de una reacción química, 122
  - de equilibrio químico, 123
  - de no resbalamiento, 444, 448
  - para el equilibrio de fases, 258
- conducción térmica, 439
- conductividad, 458
  - equivalente, 462
  - equivalente del ion, 469
  - molar, 461, 469, 472
  - molar de un ion, 470
  - térmica, 440
- conductores electrónicos, 375
- conformación gauche, 153
- congelación, puntos de, 331
- congruentemente, 353
- conservación de materia, 317
- constancia del punto de fusión, 348
- constante
  - arbitraria, 542
  - catalítica, 530
  - de asociación, 313
  - de Avogadro, 290, 402, 434, 542
  - de Boltzmann, 92, 96, 256, 290, 293, 402, 415, 525
  - de celda, 460
  - de decaimiento, 542
  - de equilibrio, 161-188, 293, 308, 317, 377, 526
  - de equilibrio de concentración, 167
  - de equilibrio de presión estándar, 165
  - de equilibrio en la escala de molalidades, 309, 310

- de equilibrio estándar, 164, 165, 167, 183  
 de estabilidad, 313  
 de Faraday, 371, 374, 460  
 de la ley de Henry, 263  
 del descenso del punto de congelación molal, 330  
 de Michaelis, 530  
 de proporcionalidad, 122, 445  
 de velocidad, 483, 501, 513, 539  
 dieléctrica, 402  
 eléctrica, 367
- constantes  
 de disociación, 313  
 de equilibrio, 161, 166, 172, 175-178, 184, 186, 295, 479  
 de proporcionalidad, 472  
 de Redlich-Kwong, 233  
 de Van der Waals, 113  
 de velocidad, 484, 504, 520, 524, 531  
 dieléctricas, 403  
 en la isoterma de Langmuir, 541
- contribuciones  
 de aditividad de enlace, 152  
 de grupo, 153
- control  
 cinético, 489  
 termodinámico de productos, 489
- convección, 441
- convención  
 asimétrica, 275  
 IUPAC, 388  
 simétrica, 275
- Convención I, 274, 275, 276, 277, 278, 295, 301, 302, 356
- Convención II, 275, 276, 280, 301, 302, 303
- convenciones IUPAC, 382, 383, 389
- convergencia, radio de, 241
- conversión  
 de reactivos a elementos, 131  
 de reactivos de estado normal puro en productos, 134  
 directa de reactivos a productos, 131  
 velocidad de, 480  
 velocidad de, J, 537  
 velocidad de, por unidad de área superficial, 537
- corrección de fuerzas interiónicas, 471
- corriente  
 de intercambio, 371  
 eléctrica, 457
- corrimiento en la posición de equilibrio, 107
- coulomb, 458
- coulomb-metro (C m), 400
- coulómetro, 460, 463, 468, 476
- cromatógrafo de gases, 483
- Crosby, D. G., 440
- cuadráticos, 434
- Curr. Opin. Biotechnol., 467
- curvas maestras, 492
- Cvetanovic, R. J., 493, 505
- D**
- datos de conductividad, 293
- Debenedetti, P. G., 232
- Debye-Hückel  
 teoría de, 290-291, 295, 301, 304  
 tratamiento de, 289
- definición de termodinámica, 266
- Denbigh, 438
- densidad  
 cero, 225  
 de corriente eléctrica, 457  
 de probabilidad, 417  
 de un fluido supercrítico, 230
- dependencia  
 de G de la temperatura y la presión, 110  
 de H de la presión, 110  
 de H de la temperatura, 110  
 de S de la presión, 110  
 de S de la temperatura, 110  
 de U de la temperatura, 110  
 de U del volumen, 109
- dependencias de las funciones de estado, 109
- de punto medio, 503
- descenso del punto de congelación, 330, 359
- descomposiciones, 510
- desgasificación, 533
- desmagnetización adiabática, 155
- desnaturalización de una proteína, 319
- desorción, 547  
 de destello, 539  
 programada por temperatura, 539  
 térmica, 539
- destilación fraccionada, 342
- desviación de comportamiento, 274
- desviaciones  
 del comportamiento de solución ideal, 281  
 negativas, 278
- desviaciones positivas, 278
- desviación estándar, 94
- determinación  
 de entropías convencionales de compuestos, 144  
 de la constante de velocidad, 541  
 de la dependencia de las funciones de estado, 110
- determinante de velocidad, 495
- diagrama, 378  
 de celda, 378, 379, 385, 388, 392  
 de fase, 356  
 de la celda de Daniell, 378
- diagramas  
 binarios sólido-líquido, 347  
 de fase, 353, 360  
 de fase de dos componentes, 359
- diámetro del hoyo, 428
- dieléctrico, 402, 406
- diferencia  
 de potencial, 375  
 de potencial eléctrico, 458  
 de potencial entre fases, 405
- de potencial transmembrana, 404  
 entre capacidades caloríficas, 111  
 entre las propiedades termodinámicas del gas ideal, 237
- diferencias de  
 de entropía, 111  
 de potencial de interfase, 404  
 entalpías a la misma temperatura, 136
- difusión, 439, 451  
 primera ley de, de Fick, 452
- dilatometría, 483
- dilatómetro, 483
- dilución, 133  
 infinita, 275, 335, 469
- dimensiones de molalidad, 310
- dimeriza, 360
- dinámica, 439  
 de fluidos, 439
- dipolares, 400
- dipolo eléctrico, 400
- dirección del movimiento de una molécula, 432
- discómetro de Ostwald, 473
- disolución, 243
- disolución diluida ideal, 243, 261, 266  
 definición termodinámica, 261  
 propiedades termodinámicas, 262
- disolución ideal, 243, 255, 257, 266
- disolvente, 243
- distorsión, 402
- distribución  
 de Boltzmann, 434  
 de Maxwell, 426, 428  
 de velocidades de Maxwell, 429, 434  
 de velocidades moleculares, 416  
 normal, 422
- doble capa eléctrica, 399
- Duecker, H. C., 476
- E**
- ecuación  
 algebraica cúbica, 232  
 cinética molecular de gas ideal, 415  
 de Arrhenius, 505, 506, 507, 541, 545  
 de Clausius-Clapeyron, 535  
 de Davies, 291-292, 295, 302-304, 317, 323, 364, 391  
 de Debye-Hückel, 291-292, 295, 302, 386, 392, 395, 471, 525  
 de Debye-Langevin, 402-403, 406  
 de Einstein-Smoluchowski, 454-455, 472-475  
 de estado, 226-227, 232, 236, 240, 300-302  
 de estado de dos parámetros, 231  
 de estado de gas ideal, 225  
 de estado de Van der Waals, 239  
 de estado para la mezcla, 317  
 de estado virial, 228  
 de gas ideal, 226  
 de Gibbs, 109, 162, 169, 232, 294, 373

- de Gibbs-Duhem, 281, 288, 296, 303-305, 327
- de Gibbs-Duhem para una solución electrolítica, 287
- de Meissner, 304
- de Michaelis-Menten, 530, 538, 541
- de Nernst, 384-391, 399, 405
- de Nernst-Einstein, 455-457
- de Onsager, 470-476
- de Peng-Robinson, 240
- de Redlich-Kister, 303
- de Redlich-Kwong, 227, 231, 233, 239, 300
- de Schrödinger, 367
- de Soave-Redlich-Kwong, 240
- de solución ideal, 275
- de Stokes-Einstein, 455, 525
- de Van der Waals, 113, 126, 226-227, 230-231, 234-236
- de Van Hoff, 360
- de Van't Hoff, 169, 170, 172, 187, 360
- de vapor de presión, 258
- global, 497
- integrada de Gibbs-Duhem, 282
- Lineweaver-Burk, 530
- Redlich-Kwong, 226
- virial, 226-227, 237, 239, 300-301, 317
- virial de estado, 226
- virial para gases, 333
- ecuaciones
- de Peng-Robinson, 234
- de Pitzer, 292- 295, 317
- de reacciones bioquímicas, 322
- de reacciones químicas, 322
- de Soave-Redlich-Kwong, 234
- de Stoken-Einstein, 472
- de velocidad, 502, 504
- de velocidad simultáneas, 504
- teóricas de Einstein, 412
- termodinámicas, 405
- ecuaciones básicas, 106
- capacidades caloríficas, 106
- ecuaciones de estado, 227
- cúbicas, 232
- Peng-Robinson, 231
- Soave-Redlich-Kwong, 231
- ecuaciones de Gibbs, 108, 117
- para sistemas en no equilibrio, 115
- Edelson, D., 499
- Edward, J. T., 455
- Edwards, J. O., 499
- efecto
- de la energía, 280
- de la entropía, 280
- de la presión en equilibrios acuosos, 319
- salino, 315
- Toms, 445
- eficiencia, 75
- efusión, 428
- Eggs, B., 382
- Einstein and the Generations of Science*, 411
- elección
- arbitraria de la entropía, 144
- del estado estándar, 309, 319
- Electricity and Magnetism*, 400, 403
- electrobalanza, 533
- electrobáscula, 437
- electrocardiograma (ECG), 404
- electrodo, 378, 387
- de calomel, 381, 397
- de calomel saturado, 381, 395
- de cloro, 382
- de grafito, 382
- de hidrógeno, 381, 387, 395, 398
- de membrana, 397
- de membrana de cristal, 398
- de membrana selectivo de iones, 397
- de plata-cloruro de plata, 381, 382
- de vidrio, 397
- electrodos, 376, 396
- de amalgama, 381
- de gas, 381
- de membranas, 382
- de metal-sal insoluble, 381
- metal-metal-ion, 380
- no gaseosos de no metal, 382
- redox, 381
- reversibles, 380
- electroencefalograma (EEG), 404
- electroforesis, 466
- capilar, 467
- de gel, 466, 467
- por campo pulsado, 467
- electrólisis, 468
- electrolito, 284
- débil, 284
- fuerte, 284
- potencial, 285
- solución de, 331
- verdadero, 284, 285
- electrolitos, 285, 367
- electrones
- de conducción, 146
- de membrana, 398
- electroneutralidad, 312
- electroscopio, 371
- electrostática, 367
- Elementary Principles in Statistical Mechanics*, 101
- elevación del punto de ebullición, 359
- encuentro, 523
- energía
- cinética, 412, 506
- cinética molecular, 229
- cinética traslacional, 414, 415, 420, 426
- cinética traslacional total, 414
- de activación de Arrhenius, 504, 541
- de enlace liberada, 514
- de enlace promedio, 152
- de Gibbs, 101, 104, 116-119, 123-125, 128, 164, 176, 188, 248, 285, 295-296, 318, 320, 384, 387
- de Gibbs de exceso GE, 276
- de Gibbs estándar, 323
- de Gibbs G, 371
- de Gibbs molar parcial, 253, 307
- de Gibbs normal, 148
- de Gibbs normal de formación, 148
- de Gibbs real, 276
- de Helmholtz, 101, 104, 124
- electrónica, 153
- electrónica molecular, 152, 434
- equipartición de la, 435
- interna específica, 115
- interna molar parcial, 248
- libre, 106
- libre de Gibbs, 105
- molar interna, 434
- molecular, 434
- rotacional y vibracional, 412
- total, 442
- traslacional, 412, 415, 435
- vibracional, 511
- energías
- de deformación, 153
- de enlace, 153
- de resonancia, 153
- estéricas, 153
- moleculares traslacional y rotacional, 152, 434
- enfoque isoelectrónico, 467
- Enskog, David, 441
- entalpía, 248
- como función de estado, 139
- de mezcla, 253
- diferencial molar de adsorción, 535
- molar parcial, 253
- normal de combustión, 133
- normal de reacción, 129
- entalpías
- convencionales, 138
- de formación, 143
- entropía, 73-99, 248
- aumento de, 124
- cambios de, 124
- convencional, 144
- convencional de un compuesto, 143
- específica de agua líquida, 115
- molar, 80, 97
- molar de estado normal convencional, 145
- molar parcial, 253
- normal de reacción, 147
- S, 111
- entropías
- absolutas, 111, 147
- convencionales, 143
- enunciado
- de inalcanzabilidad, 154
- de Nernst-Simon, 144, 154
- Environ, 347
- Environmental Toxicology and Chemistry*, 440
- Environ. Sci. Technol., 347

- Environ. Toxicol. Chem., 347  
 enzimas, 319, 479, 529  
*Enzyme Kinetics*, 531  
 EQS4WIN, programa, 317  
*Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, 232  
 equilibrio, 354  
   de adsorción-desorción, 537  
   de fase, 101, 119  
   de membrana, 399  
   de membrana de Donnan, 399  
   de membrana no osmótica, 399  
   de membrana osmótica, 399  
   de reacción, 101-102, 119  
   electroquímico, 383, 384  
   interno, 144  
   líquido-vapor, 301  
   material, 101- 104, 118, 121  
   químico, 121, 161-162, 165, 167, 184, 295, 374  
   químico multifase, 318  
   térmico, 332, 412, 433  
   térmico y mecánico, 119  
   termodinámica de, 380  
   termodinámico, 80, 89, 96, 370, 386, 412  
 equilibrios  
   de productos de solubilidad, 315  
   en disoluciones acuosas, 266  
   iónicos, 309  
   iónicos acuosos, 313  
   químicos, 374  
   simultáneos, 177, 313  
 Equilib-Web, 318  
 equipartición de la energía, 434  
 error de redondeo, 503  
 errores en Excel 2003 y 2007, 143  
 Ertl, G., 536  
 escala  
   de concentración, 313  
   de concentración molar, 284, 301, 308  
   de fracciones molares, 308, 495  
   de la molalidad, 305  
   de molalidad, 284, 286, 295, 296, 297, 301, 303, 308, 313, 318, 384  
   de temperatura de gas ideal, 77, 90  
   de temperatura termodinámica, 89, 90  
   de temperaturas, 73, 75, 81, 89  
 escape  
   de un gas, 428  
   tendencia de, 274  
*Escherichia coli*micelular, 529  
 esfera sólida, 449, 450, 472  
 esferas sólidas, 456  
 smog atmosférico, 516  
 espacio de velocidades, 418  
 espectrometría de masas, 332, 437, 483, 523, 539  
 espectroscopía, 501, 520  
 espín electrónico, 501  
 espiral aleatoria, 450  
 estado  
   Convención I, 274  
   crítico, 235  
   de equilibrio, 354  
   de gas ideal, 152  
   de una partícula, 433  
   de un organismo vivo, 124  
   estacionario, 124, 497  
   estándar, 162, 163, 183, 257, 266, 274, 287, 298, 301  
   estándar de cada gas, 316  
   estándar del disolvente, 262  
   estándar de soluto, 275  
   estándar en la escala de molalidad, 284  
   estándar ficticio de la disolución, 262  
   estándar para el soluto, 262  
   ficticio, 275  
   líquido superenfriado, 152  
   local, 440  
   normal, 129, 155, 257  
   normal de un gas, 135  
   normal ficticio, 129  
   normal gaseoso, 131  
   sobrecalentado metaestable, 232  
 estados  
   de no equilibrio, 107  
   estándar, 276, 301  
   normales, 280  
   Convención II, 280  
   estequiométrico, 163  
   estimación de radios iónicos, 472  
   estratósfera terrestre, 527  
 etapa  
   de inhibición, 514  
   de iniciación, 514  
   de terminación, 514  
   determinante de velocidad, 499, 540  
   limitante de velocidad, 500, 501  
 etapas de propagación, 514  
 Euler  
   método de, 503  
   relación de reciprocidad de, 109, 110, 111, 125  
 Eur. Heart J., 445  
 eutéctica, 356  
 Excel, 141  
 expresión  
   de Lindemann, 512  
   de McMillan-Mayer, 335  
 Eyring, 484  
**F**  
 factor  
   acéntrico, 240  
   A de Arrhenius, 504  
   Clausing, 428  
   de bioconcentración, 347  
   de compresibilidad, 225, 227  
   de compresibilidad de un gas, 239  
   pre-exponencial, 504, 506  
 FactSage, 318, 357  
 Farrow, L. A., 499  
 fase  
   condensada, 130  
   de vapor en equilibrio, 258  
   esférica, 372  
   fluida, 130  
   gaseosa, 161, 166, 169, 175-176, 181, 184-187  
   líquida, 340  
   peritética, 351  
   total, 370  
 fases  
   de una celda galvánica, 375, 405  
   líquido-vapor, 342  
   regla de, 353  
 fem, 375, 377, 379-380, 382, 386-387, 390-396, 397, 405  
   de una celda, 377, 378, 380, 384, 389, 393, 394, 399, 405  
   de una celda galvánica, 387  
   estándar, 384  
 Feuer, L., 411  
 Fick, primera ley de difusión de, 452  
 fisiorbición, 539  
 flecha  
   cosmológica, 96  
   termodinámica, 96  
 fluctuación, 94  
   teorema de la, 95  
 fluido, 229  
   newtoniano, 445  
   no newtoniano, 445  
   supercrítico, 229  
*Fluid Phase Equilibria*, 279  
 flujo, 445, 458, 472  
   convectivo, 428  
   de moléculas libres, 428  
   laminar, 445  
   molecular, 445  
   reversible de calor, 106  
   total, 428, 445  
   turbulento, 445  
   viscoso, 428  
 formación  
   de iones complejos, 316  
   de pares iónicos, 293, 295  
   de par iónico, 316  
 forma de referencia, 131  
 formulación de la inalcanzabilidad, 154  
 fórmula  
   de aumento del punto de ebullición, 331  
   de Debye-Hückel, 317  
   de Redlich-Kwong, 233  
 fotólisis de destello, 520, 525  
 fotoquímica, 515  
 fracción  
   de peso de B, 244  
   molar, 274  
   molar del gas, 316

- molar total, 337  
 fracciones molares, 266, 333  
 de los componentes, 227  
 fuente de fuerza electromotriz, 375  
 fuerza  
 friccionante viscosa, 462  
 iónica, 295  
 iónica (en la escala de molalidad), 290  
 por unidad de carga, 370  
 fuerzas  
 de Van der Waals, 319  
 interiónicas, 465, 469, 470, 472  
 interiónicas de Coulomb, 289  
 intermoleculares, 416  
 fugacidad, 275, 298, 299, 300, 316  
 función  
 de distribución, 417  
 de la composición, 288  
 FindRoot, 178  
 fsolve, 178  
 sólo de T, 165, 167, 183  
 SUM, 177  
 trabajo, 105  
 funciones  
 de estado, 108  
 de estado termodinámicas, 106, 125  
 de exceso, 276  
 error, 234  
 residuales, 237
- G**  
 galvanómetro, 379, 397  
 gas, 229  
 de Van der Waals, 227  
 ideal, 112, 129, 135, 137, 152, 225, 243  
 ideal clásico, 144  
 ideal puro, 162-163, 169, 184  
 inerte, 181, 186  
 monoatómico ideal, 434  
 no ideal puro, 299  
 poliatómico, 434  
 puro, 129  
 reaccionante, 181  
 real, 225  
 solubilidad del, 265  
 gases  
 ideales, 111, 161-163, 166, 169, 172, 174-177, 181-182, 183-188, 412  
 mecánicos cuánticos, 144  
 monoatómicos, 416, 434  
 poliatómicos, 434, 435  
 propiedades termodinámicas, 111  
 gaussiana, 422  
 gel de polímero, 466  
 generador eléctrico, 375  
 Gepasí, 504  
 Ghosh, P., 228  
 Gibbs, Josiah Willard, 101  
 Gibbs, ecuaciones de, 108, 117  
 Gnumeric, 141  
 Gobas, F., 347
- Golden, D. M., 484  
 gradiente, 440  
 grado  
 de avance de la reacción, 122  
 de polimerización, 518  
 gráfica  
 de Lineweaver-Burk, 547  
 de pH, 396  
 de Powell, 540  
 Greene, E. F., 499  
 grupo, 153  
 Guggenheim, 432
- H**  
 Hademenos, G. J., 447  
 Haller, W., 476  
 halogenación, 133  
 Hamill, P., 529  
 Han, J., 464  
 Handbook of Aqueous Electrolytes, Design Institute for Physical Property Data, 292  
 Hammes, G. G., 502  
 Henderson, 484  
 Hefter, G., 295  
 hidratación, 285  
 hidrogenación, 133  
 hidrólisis, 322  
 de sacarosa, 483  
 hipertónico, 336  
 hipótesis de equilibrio local, 440  
 hipotónico, 336  
 Horiuti, J., 510  
 Horsley, L. H., 343  
 hoja de cálculo, 176-179, 186, 311  
 hoyo, 428, 435  
 hoyo diminuto, 428  
 HSC Chemistry, 318
- I**  
 imagen polinómica, 142  
 Imbihl, R. 536  
 Impey, R. W. 465  
 impulso nervioso, 405  
 inalcanzabilidad del cero absoluto, 154  
 incompresibles, 314  
 incongruentemente, 353  
 Ind. Eng. Chem, 227, 300  
 Ind. Eng. Chem. Res, 231  
 índice de refracción, 483  
 inhibidor, 527  
 iniciador, 515  
 inmiscibilidad de la fase sólida, 349  
 integración  
 gráfica, 146  
 numérica, 502  
 variable de, muda, 314  
 integral de error de Gauss, 426  
 interacción intermolecular, 227  
 interacciones  
 intermoleculares, 112, 138  
 soluto-soluto, 261
- interfase, región de, 399  
 intermediario  
 de reacción, 482  
 regeneración del, 513  
 intermediarios, 501  
 Int. J. Chem. Kinet, 499  
 ion, 466  
 iones, 472  
 complejos, 293  
 ionización de ácido débil, 312  
 isocora, 235  
 isomerización, 494, 512  
 unimolecular, 546  
 isomerizaciones, 510  
 isomerizar, 506  
 isopleta, 339  
 isostérico de adsorción, 535  
 isoterma  
 de adsorción, 533  
 de Brunauer-Emmett-Teller, 535  
 de ede cúbica, 232  
 de Freundlich, 535  
 de JK de Redlich-Kwong, 232  
 de Langmuir, 534, 537, 538, 541  
 de Redlich-Kwong, 231, 233, 235  
 de Temkin, 547  
 JKLMN, 232  
 RSTUWY, 228, 229  
 isotermas tipo II, 533  
 isotérmica, 338  
 isotónicos, 336  
 isótopo, 542  
 IUPAC, 378
- J**  
 J. Am. Chem. Soc., 502  
 J. Atmos. Sol. Terr. Phys., 528  
 J. Chem. Educ., 403, 455, 460, 469, 492, 499, 507, 526  
 J. Chem. Phys., 464  
 J. Heat Transfers, 440  
 J. Org. Chem, 519  
 J. Phys. Chem., 465, 476, 493, 499, 505, 523  
 J. Phys. Org. Chem., 531  
 J. Power Sources, 464  
 jaula, 517, 523  
 Jayaweera, A. R. 445  
 Jost, 484
- K**  
 Kaul, S., 445  
 Knudsen, 428  
 Knipe, A. C., 502  
 Kusch, P., 424
- L**  
 Laidler, K. J., 507  
 Langmuir, tratamiento de, 539  
 Langmuir-Hinshelwood, mecanismo de, 537  
 Lapid, H. 464  
 Lauga, E., 444

- láser, 520  
 Le Châtelier, principio de, 181, 182, 535  
*Lectures on Gas Theory*, 411  
 Lewis Feuer, 411  
 Lewis, G. N., 276  
 ley  
   de Boyle, 411, 415  
   de Coulomb, 290, 367  
   de distribución de Boltzmann, 289, 402, 424, 433-435, 438, 456  
   de distribución de Maxwell, 424, 506  
   de distribución de velocidades de Maxwell, 424  
   de efusión de Graham, 428  
   de estados correspondientes, 236, 317  
   de Fick, 456, 475  
   de Fourier, 440, 442, 444  
   de gas ideal, 432  
   de Henry, 263, 280, 306  
   de Hess, 136  
   de incremento de entropía, 124  
   de la conservación de la materia, 518  
   de la palanca de física, 340  
   de las proporciones definidas, 349  
   de Maxwell, 424  
   de Ohm, 375, 379, 459, 460  
   de Poiseuille, 447, 472, 474  
   de Raoult, 259, 264, 277, 280, 337, 342  
   de Stokes, 448, 455, 465-466  
   de Vanlt Hoff, 333  
   de velocidad, 481-484, 490-492, 494, 497-502, 509-510, 515, 521, 526-527, 530, 538, 540  
   de velocidad de alta presión, 511  
   de velocidad de baja presión, 511  
   de velocidad de primer orden, 488  
   de velocidad directa, 509  
   de velocidad observada, 495, 496, 499, 501, 513, 514  
   de viscosidad de Newton, 445, 446, 447, 449, 450, 472  
   límite de Debye-Hückel, 290  
   límite de (Debye-Hückel-) Onsager, 470  
 leyes  
   de distribución de Maxwell, 422, 435  
   de la mecánica cuántica, 412  
   de la termodinámica, 120, 130  
   del movimiento de partículas, 502  
   de movimiento de Newton, 411, 412  
   de velocidad, 510, 481  
   de velocidad de tercer orden, 486  
   límite, 290  
 Lewis, E. S., 519  
 Lewis-Randall, regla de, 300, 305, 323  
*Life in Moving Fluids*, 448  
 límite, 275  
   de densidad cero, 145  
   de densidad de gas cero, 225  
 línea de unión, 339  
 Lindemann, mecanismo de, 512  
 líquido, 229  
   puro, 355  
   saturado, 228  
   superenfriado, 144  
   vapor, 337  
 líquidos, propiedades termodinámicas, 111  
 LITA, 428  
 Lowe, D. 528  
 Lukes, J. R. 440  
**M**  
 Mackay, D. 347  
 MacKenzie, A. R., 528  
 magnitudes de dependencias, 111  
 máquinas térmicas, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 97  
 Marcus, Y., 295  
 Marte, 437  
 masa  
   del soluto, 333, 335  
   molar promedio, 451  
   molar promedio en número, 335  
   molar promedio en peso, 451  
 material agregado, 337  
 Mathcad, 504  
 maximización de la entropía  $S$  del sistema, 102  
 Maxwell, relaciones de, 109  
 maxwelliana, velocidad, 428  
 McIver, R. T., 523  
 mecánica  
   clásica, 415, 433, 435  
   cuántica, 144, 435  
   de fluidos, 439  
   estadística, 226, 274, 297, 299, 412, 433  
 mecanismo, 481, 494  
   bimolecular de Rideal-Eley, 538  
   de Langmuir-Hinshelwood, 537  
   de la reacción, 540  
   del flujo osmótico, 334  
   de Lindemann, 512  
   de Rideal-Eley, 537  
 mecanismos de reacción, 502  
 multietapa, 488  
*Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, 502  
 media celda, 378, 387, 392  
 medias celdas, 380, 382, 391  
 medición de  $\Delta_r H^\circ$ , 132  
 mediciones de velocidad mediante trazadores isotópicos, 547  
 medidor de Pirani, 444  
 medidor de termopar, 444  
 membrana  
   de vidrio, 398  
   rígida permeable, 116  
*Metastable Liquids*, 232  
 método  
   adaptable de Runge-Kutta de tercer orden, 504  
   de aislamiento, 492, 540  
   de contribución de grupo, 154  
   de contribución de la aditividad de enlace, 153  
   de Euler, 503  
   de Euler modificado, 503  
   de Euler no modificado, 503  
   de flujo, 483  
   de flujo continuo, 519  
   de flujo interrumpido, 519  
   de flujo sofocado, 520  
   de Hittorf, 468  
   de Knudsen, 428, 437  
   de Knudson, 428  
   de la energía de enlace promedio, 153  
   de la frontera móvil, 463  
   de la pendiente, 247  
   de la velocidad inicial, 492  
   de la vida media, 490  
   de Pitzer, 317  
   de prueba y error, 543  
   de Rosenbrock, 504  
   de Runge-Kutta, 504  
   de salto de presión, 520  
   del salto de campo eléctrico, 520  
   del salto de temperatura, 520  
   estático, 483  
   gráfico de Powell, 491  
   Hittorf, 468  
   químico, 483  
   Runge-Kutta, 503  
 métodos  
   de aditividad de enlaces, 152  
   de estimación de coeficientes de actividad, 283  
   de estimación de  $\Delta_{\text{vap}} H_m$ , 152  
   de flujo rápido, 519  
   de fotólisis de destello, 520  
   de relajación, 520, 521  
   de Runge-Kutta de cuarto orden, 503  
   para analizar datos de cinética enzimática, 547  
 Meylan, W. M., 347  
 mezcla, 133  
   de gases ideales, 161-66, 169, 180, 183-184, 186-188, 260  
   de gases no ideales, 301  
   de gases reales, 227  
   de gases perfectos, 84  
   de reacción, 314  
   líquidas y mezclas sólidas, 256  
 mho, 459  
 Michaelis-Menten, modelo de, 541  
 microbalanza, 533  
 micropuente salino, 403  
 microscopía de emisión de campo, 540  
 migración superficial, 540  
 Miller, R. C., 424  
 MINEQL+, 317  
 MINTEQA2, 317  
 miscibilidad, 364  
   zonas de, 345, 354

- modelo  
   de disolución ideal, 255  
   de Michaelis-Menten, 541  
   de Pitzer, 295  
   de Stern, 399  
 molalidad, 243, 283, 333  
   de estados estándar, 321  
   del soluto, 333  
   del soluto total, 331  
   estándar, 310  
   estequiométrica, 287, 292, 304, 310  
 molalidades, 284  
   en el equilibrio, 313  
 molaridad, 243  
 molécula, 415, 417, 418, 428, 466  
   de ADN, 466  
   de proteína, 319  
   diatómica, 513  
   energizada, 511  
   no polar, 401  
   polar, 401  
   poliatómica, 506  
 molecularidad, 494  
 moléculas, 411, 424-429, 431-437, 444  
   blandas, 443  
   del fluido, 444  
   del sólido, 444  
   de ARN, 529  
   de Octoil, 437  
   monoatómicas, 415  
   poliatómicas, 434  
 Molina, Mario, 528  
 momento  
   dipolar eléctrico, 400  
   dipolar inducido, 401, 406  
   dipolar molecular, 401  
   dipolar permanente, 401  
   p (lineal), 413  
 monitor de glucosa, 382  
 monómero, 516  
 monopolo, 400  
 monte Pike, 438  
 movilidad  
   eléctrica, 463  
   electroforética, 467  
 movilidades iónicas, 465  
 movimiento  
   browniano, 94, 95, 412, 450, 454, 474  
   molecular, 415  
 MTDATA, 357  
 muda, variable, 419  
  
**N**  
 Nakamura, T., 510  
   negro de platino, 382  
   neurotransmisor dopamina, 382  
   neutralización, 133  
 Newton, R. H., 300  
 Newton  
   segunda ley de, 413, 457, 466  
   tercera ley de, 413, 445  
  
 NIST Chemical Kinetics Database, 548  
 Nitric Oxide-Biol. Ch., 513  
 nivel de glucosa, 382  
 no interacciones soluto-soluto, 284  
 no newtonianas, 450  
 no polar, 401  
 no polarizado, 401  
 Noyes, R. M., 499, 502  
 nubes estratosféricas polares, 528, 529  
 número  
   de carga, 383  
   de coordinación, 465  
   de hidratación, 465  
   de masa, 332  
   de recambio, 530  
   de Reynolds, 473  
   de transferencia, 467  
   de transporte de un ion, 467  
   de viscosidad límite, 450  
   estequiométrico, 482  
 números  
   de transporte constituidos por iones, 468  
   estequiométricos, 121  
  
**O**  
 Octoil, moléculas de, 437  
 ohm, 459  
 oleoducto Trans-Alaska, 445  
*On The Equilibrium of Heterogeneous Substances*, 101  
 orden, 481  
 órdenes  
   de reacción, 541  
   parciales, 480  
   parciales en la ley de velocidad, 540  
*Organic Reaction Mechanisms*, 502  
 osciloscopio, 404, 519, 520  
 ósmosis, 336  
   inversa, 336  
 Ostwald, viscosímetro de, 447  
 oxidación, 378, 379, 382, 383, 385, 388, 390, 396  
 ozono  
   del Antártico, 529  
   estratosférico, 527  
  
**P**  
 Pacella, J. J., 445  
 Pandis, S., 516  
 parada eutéctica, 353  
 parámetros de Pitzer, 295  
 parcialmente miscibles, 344  
 pares iónicos, 293  
 partícula coloidal, 454  
 partículas esféricas de gambogia, 474  
 Peck, E. R., 400  
 Peng-Robinson, ecuaciones de estado, 231  
 periodo de inducción, 497  
 permitividad  
   del vacío, 367  
   relativa, 402  
  
 Perry, R. H., 300  
 peso molecular, 243, 332, 335, 416  
 pesos moleculares de polímeros, 335, 472  
 pH, 395, 397  
 PHREEQC, 317  
 pH(S), 395  
 Phys, 424  
*Physics Today*, 529  
 Pitágoras, teorema de, 412, 430  
 Pitzer, modelo de, 295  
 plano complejo, 241  
 plasma, 523  
 plato teórico, 342  
 poise, 445  
 polariza, 401, 406  
 polarizabilidad, 402  
 polarizabilidad (eléctrica), 401  
 polarización, 400, 401  
   de orientación, 402  
   inducida, 402  
 polarizado, 401  
 polielectrolito, 284, 466, 467  
 polimerizaciones de adición de radicales, 541, 546  
 polímero sintético, 335  
*Polymer Handbook*, 451  
 porcentaje en peso, 244  
 portadores de cadena, 514  
 potencial  
   de electrodo estándar, 387, 405  
   de Galvani, 371  
   de interfase, 371  
   de membrana, 398  
   de unión líquida, 386  
   eléctrico, 367, 368, 369, 370, 375, 399, 405  
   electroquímico, 373  
   estándar de una reacción de electrodo, 387  
   estándar E, 387  
   interfase, 372  
   interno, 371  
   químico, 116, 118, 121, 162, 273, 285, 327, 334  
   químico de estado estándar, 273  
   químico del electrolito, 286  
   químico del solvente, 327  
   transmembrana, 404, 405  
 potenciales  
   de electrodo estándar, 388, 390, 392  
   de reducción, 388  
   de unión líquida, 391  
   electroquímicos, 374  
   químicos, 101, 118, 120-123, 125, 127, 162, 273, 277, 279, 291, 305, 364, 374  
 potenciómetro, 379, 380, 387, 391, 397  
*Present*, 429, 432, 436, 456  
 presión  
   crítica, 229  
   de la mezcla, 316  
   de Redlich-Kwong, 233  
   de vacío típica, 437  
   de vapor, 327, 359

- estándar, 314  
 interna, 112  
 osmótica, 327, 332, 334, 359, 361, 451  
 parcial, 316  
 reducida, 235
- presiones de vapor parciales, 280
- Press, W. H. 504
- primera ley de difusión de Fick, 452
- principio  
 científico del factor del maquillaje, 473  
 de Arquímedes, 448  
 de Carnot, 76, 89  
 de equipartición de la energía, 434  
 de estado local, 440  
 de Le Châtelier, 181, 182, 535
- Principles of Physical Biochemistry*, 466
- probabilidad, 73, 91-98, 417, 418, 437
- proceso  
 adiabático, 87-88, 97-99  
 cíclico, 81  
 de atomización de fase de gas, 153  
 de fusión, 114  
 de tres pasos isotérmico hipotético, 145  
 irreversible, 80-81, 87-88, 96-97, 257  
 isotérmico, 77-78, 86, 97, 99, 100, 105, 109, 115  
 isotérmico finito, 105  
 isotérmico irreversible, 82  
 reversible, 80, 81, 83, 86-88, 97-99, 118  
 reversible, isotérmico e isobárico, 106
- procesos  
 de transporte, 439  
 internos, 124  
 reversibles, 81, 86
- producto de solubilidad, 315
- productos  
 de combustión, 134  
 menos reactivos, 135
- promotoras, 536
- propiedad macroscópica, 414
- propiedades  
 de exceso, 276  
 molares parciales, 265
- propiedades coligativas, 327, 359
- de solución diluida, 333
- propiedades termodinámicas, 276, 277, 296, 298  
 de compuestos de fase gaseosa, 154  
 de estado estándar, 297  
 de estado estándar de sustancias en solución, 295  
 de líquidos, 145  
 de sólidos, 111, 145  
 de un compuesto, 151
- protones, transferencia de, 464
- pseudo orden, 483, 493
- pseudo primer orden, 482
- punto de Wheatstone, 460
- punto salino, 387, 32
- punto  
 crítico datos del, 230  
 crítico isotérmico, 359  
 de congelación, 328  
 de congelación estándar, 327  
 de ebullición estándar, 327, 328, 332  
 de pliegue, 359  
 eutéctico, 347  
 isoelectrónico, 466  
 peritético, 353  
 ubicación del, 354
- puntos  
 de congelación, 331  
 de tres fases, 354
- Pure Appl. Chem., 395
- Q**  
 Quattro Pro, 141  
 quimisorción, 539
- R**  
 radiación ultravioleta, 528  
 radical libre, 483  
 radicales libres, 501  
 radio de convergencia, 241  
 radios de Van der Waals, 455
- Randall, Merle, 276
- rapideces, 418
- Raaijmakers, J. G. W., 547
- reacción, 484  
 autocatalítica, 527  
 compleja (o compuesta), 482  
 controlada por difusión, 524, 541  
 de celda, 378, 389  
 de celda galvánica total, 378  
 de celda total, 391  
 de combustión, 137  
 de desnaturalización, 319  
 de formación, 137  
 de ionización, 310  
 de polimerización, 335  
 de primer orden, 485  
 de recombinación trimolecular, 515  
 de segundo orden, 485  
 electroquímica, 383, 384, 387  
 electroquímica de la celda, 383  
 elemental, 482, 508, 540  
 elemental reversible, 495, 521  
 en cadena, 513, 515, 541  
 en cadena ramificada, 516  
 endotérmica, 136  
 exotérmica, 103, 105, 136  
 global, 494, 509  
 global inversa, 496  
 heterogénea, 479  
 homogénea, 479  
 inversa, 487  
 química, 383, 387, 394  
 química como proceso irreversible, 143  
 química de la celda, 388  
 química endotérmica, 102  
 simple, 482  
 trimolecular, 499
- velocidad de, 480, 522  
 velocidad de, de celda irreversible, 379  
 velocidades de, 479, 540
- reacciones  
 acopladas, 321  
 bimoleculares, 522  
 competitivas, 489  
 de fase fluida, 537  
 en cadena, 516  
 en soluciones líquidas, 541  
 en solución líquida, 525  
 entre dos moléculas adsorbidas, 537  
 físicas elementales, 512  
 independientes, 180  
 iónicas, 523  
 medias de la celda, 378  
 que implican sólidos puros, 316  
 químicas elementales, 512  
 rápidas, 483  
 redox, 393  
 trimoleculares, 512, 513  
 unimoleculares, 494, 522, 541
- Redlich-Kwong, presión de, 233
- reducción, 378  
 de la presión de vapor, 359
- regeneración del intermediario, 513
- región de interfase, 399
- regla  
 de fases, 353  
 de la palanca, 340, 341, 359, 360  
 de las áreas iguales de Maxwell, 233  
 de Lewis-Randall, 300, 305, 323  
 de mezcla, 228
- relación de reciprocidad de Euler, 109, 110, 111, 125
- relaciones  
 de capacidad calorífica, 110  
 de Maxwell, 109
- relajación, 520
- repulsiones intermoleculares, 227
- requerimientos estequiométricos, 317
- residuales, 157
- resíntesis desfavorable termodinámicamente, 322
- resistencia, 458
- resonancia ciclotrónica de iones, 523
- reversible, 368
- Rev. Geophys, 529
- Rideal-Eley, mecanismo bimolecular de, 538
- Robbins, G. D., 460
- Ross, J., 499
- rompimiento de cadena, 514
- Rowland, F. Sherwood, 528
- Runge-Kutta, métodos de, 503
- ruptura, 353
- S**  
 Saluja, P. P. S., 465  
 Sadus, R. J., 232  
 salida de trabajo, 106  
 Schulz, A. R., 531

- Science*, 529  
*Scientific*, 345  
*Scientific American*, 523, 529  
 Sears, F. W., 403  
 sedimento, 456  
 Segunda Guerra Mundial, 428  
 segunda ley de la termodinámica, 73-74, 77, 88-89, 93, 95-96, 99, 124, 154, 161, 186  
 segunda ley de Newton, 413, 457, 466  
 Seinfeld, J. H., 516  
 semiconductor, 459  
 serie  
   de Taylor, 227, 237-238, 241, 335, 394, 426, 503  
   infinita, 426  
 series de Taylor, 239  
*Set Unit Preferences*, 548  
 siemens, 459  
 signo de  $\Delta S^\circ$ , 154  
 síntesis termodinámicamente desfavorable, 322  
 sistema  
   aislado, 102  
   binario, 337  
   cerrado, 104  
   cerrado en equilibrio, 124  
   de coordenadas triangular, 358  
   de electroquímicos, 367  
   de flujo continuo en fase líquida, 519  
   electroquímico, 371, 372, 374, 405  
   electroquímico cerrado, 374  
   electroquímico multifase, 375  
   ideal, 510  
   no ideal, 510  
   rígido, 504  
 sistemas, 367  
   de flujo, 483  
   electroquímicos, 367, 372, 404  
   eutécticos simples, 348  
   multicomponentes, 337  
   no electroquímicos, 373  
   ternarios, 363  
 sitios activos, 537  
 Slater, G. W., 467  
 Snider, M. G., 531  
 Soave-Redlich-Kwong, ecuaciones de estado, 231  
 sólidos  
   amorfos, 130  
   cristalinos, 130  
   propiedades termodinámicas, 111  
 Solomon, S., 529  
 solubilidad del gas, 265  
 solución, 133  
   acuosa de ácido débil, 313  
   de electrolito, 331  
   diluida ideal, 280, 281  
   ideal, 281  
   no ideal, 273  
   real, 281  
   simple, 303  
   sólida intersticial, 349  
   sólida sustitucional, 349  
 soluciones  
   acuosas diluidas, 309  
   de electrolito, 297  
   de electrolitos, 301  
   de no electrolito, 318  
   diluidas ideales, 275  
   ideales, 274  
   no electrolíticas, 295  
 soluto  
   electrolítico, 288  
   no volátil, 327  
   puro, 275  
 solutos, 243, 275  
 solvatadas, 522  
 solvatado, 284  
 solvente, 275  
 Solver, 303, 304, 305, 493, 545  
 Solver de Excel, 356  
 soporte, 536  
 Spiro, M., 469  
 Stern, modelo de, 399  
 suma de sus valores observados, 413  
 sustancia  
   no conductora, 402  
   pura, 244, 257, 266  
 sustancias en equilibrio interno, 144  
 sustrato, 382, 483, 529  
*svedberg*, 457  
 Sydney Chapman, 441  
 Sykes, A. G., 502
- T**  
 tabla  
   de contribuciones de enlace, 152  
   de entalpías convencionales, 143  
   de entropías, 143  
   de integrales, 486  
 tablas  
   de contribuciones de grupo de fase gaseosa, 154  
   termodinámicas, 301  
 tabulaciones de datos termodinámicos, 149  
 tasa, 76, 89, 96, 98  
   de cambio de la entropía, 109  
   de colisiones de las moléculas, 426  
   de flujo de carga, 472  
 Taylor, series de, 227, 237-239, 241, 335, 394, 426, 503  
 técnica  
   ESI, 332  
   ESI MS, 332  
   MALDI, 332  
 técnicas de flujo rápido y relajación, 520  
 temperatura  
   absoluta, 415  
   crítica, 229  
   crítica de la solución, 345  
   de cero absoluto, 143  
   de la mezcla de reacción, 314  
   eutéctica, 348, 353  
   peritética, 351  
   reducida, 235  
 tendencia de escape, 274  
 teorema  
   de la equipartición de la energía, 435  
   de la fluctuación, 95  
   de Pitágoras, 412, 430  
 teoría  
   cinética, 411, 412, 434, 455, 472  
   cinética de gases, 428, 453  
   cinética molecular, 415  
   de Chapman-Enskog, 441  
   de cohesión-tensión, 232  
   de Debye-Hückel, 290-291, 295, 301, 304  
   de interacciones iónicas, 470  
   de la probabilidad, 256  
   mecánico-estadística de sólidos de Debye, 145  
   mecánico-estadística para soluciones no electrolito, 333  
 tercera ley  
   de la termodinámica, 143, 394  
   de Newton, 413  
   del movimiento de Newton, 445  
 terminación de cadena, 335  
 término gas perfecto, 112  
 termodinámica, 274, 276, 334  
   definición de, 266  
   de equilibrio, 380  
   del sistema de electroquímicos, 367  
   ecuación clave de la, 116  
   poder de la, 108  
   segunda ley, 124  
   segunda ley de la, 73-74, 77, 88-89, 93, 95-96, 99, 124, 154, 161, 186  
   tercera ley de la, 143, 394  
 termoleculares, 494  
 termopar, 371  
 Texas Instruments, 504  
 Thermo-Calc, 357  
 Thodos, Shah y G., 227  
*Thermochemical Kinetics*, 484  
 Thompson, H. B., 403  
 tiempo de relajación, 521  
 totalmente miscibles, 344  
 Toon, O. B., 529  
 trabajo por carga unitaria, 368  
*Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 101  
 transferencia  
   de fase peritética, 351  
   de protones, 464  
   radiactiva, 441  
 transición(es) de fase, 133, 354  
   zona de, 350, 359  
 transmembrana, 398  
 transporte activo, 336  
 tratamiento  
   de Debye-Hückel, 289  
   de Langmuir, 539

mecánico-estadístico, 145  
 trayectoria libre media, 431, 435  
 trazas, 484  
 trimoleculares, 494  
 Tsukahara, H., 513  
 tubo de choque, 520  
 Turányi, T., 499  
 Turco, R. P., 529  
 Twigg, M. V. 502

## U

ubicación del punto, 354  
 unidad  
   de molalidad, 244  
   joule, 425  
   “mol”, 135  
 UNIFAC, 283  
 unimolecular, 494, 506  
 unimoleculares, 506, 510  
 Unión Internacional de Química Pura y  
   Aplicada, 149  
 unión líquida, 380

## V

Van der Waals, radios de, 455  
 Van Holde, K. E., 466, 531  
 Valderrama, J. O., 231  
 valor  
   del potencial químico, 274  
   promedio, 413  
 valores de aditividad de grupo de fase  
   gaseosa, 154  
 vapor, 229  
   en equilibrio, 340

reducción de la presión de, 359  
 saturado, 228  
 sobreenfriado, 232  
 variable  
   de integración muda, 314  
   muda, 419  
 variables adimensionales, 235  
 variación en la entropía, 111  
 Vause, C. A., 345  
 vector de magnitud, 400  
 velocidad, 172, 412  
   cuadrática media, 416  
   de arrastre, 462  
   de conversión, 480  
   de conversión J, 537  
   de conversión por unidad de área  
     superficial, 537  
   de reacción, 480, 522  
   de reacción de celda irreversible, 379  
   más probable, 425  
   maxwelliana, 428  
 velocidades, 418  
   de adsorción, 539  
   de reacción, 479, 540  
 venenos catalíticos, 536  
 vida  
   fraccionaria, 490  
   media, 483, 485  
 viscosímetro de Ostwald, 447  
 viscosidad, 444, 445, 470, 472  
   dinámica, 445  
   intrínseca, 450  
 viscoso, 445  
 Vogel, S., 448

volt, 369  
 voltaje, 458  
 voltímetro(s), 372  
   digitales electrónicos, 380  
   electrónico, 397  
 volts, 459  
 volumen  
   crítico (molar), 229  
   del gas, 225  
   infinito, 225  
   molar, 111, 129  
   molar medio, 227, 247  
   molar parcial, 245  
   reducido, 235  
 volúmenes molares parciales, 252  
 V. Sengers, 232

## W

Walker, J. S., 345  
 Waterston, John James, 411  
 Watts, W. E., 502  
 Wei, Y. S., 231  
 Wheatstone, puente de, 460  
 Widom, B., 502

## Z

Zemaitis, J. F., 292  
 zona  
   de miscibilidad, 359, 364  
   de transición de fase, 350, 359  
 zonas de miscibilidad, 345, 354  
 Zoung, H., 440



## Números atómicos y pesos atómicos<sup>a</sup>

Actinio	Ac	89	(227)	Laurencio	Lr	103	(262)
Aluminio	Al	13	26.981538	Litio	Li	3	6.941
Americio	Am	95	(243)	Lutecio	Lu	71	174.967
Antimonio	Sb	51	121.760	Magnesio	Mg	12	24.3050
Argón	Ar	18	39.948	Manganeso	Mn	25	54.93805
Arsénico	As	33	74.92160	Mendelevio	Md	101	(258)
Astato	At	85	(210)	Mercurio	Hg	80	200.59
Azufre	S	16	32.065	Molibdeno	Mo	42	95.96
Bario	Ba	56	137.327	Neodimio	Nd	60	144.24
Berilio	Bk	97	(247)	Neón	Ne	10	20.1797
Berkelio	Be	4	9.012182	Neptunio	Np	93	(237)
Bismuto	Bi	83	208.98040	Níquel	Ni	28	58.6934
Boro	B	5	10.811	Niobio	Nb	41	92.90638
Bromo	Br	35	79.904	Nitrógeno	N	7	14.00674
Cadmio	Cd	48	112.41	Nobelio	No	102	(259)
Calcio	Ca	20	40.078	Oro	Au	79	196.96657
Californio	Cf	98	(251)	Osmio	Os	76	190.23
Carbono	C	6	12.011	Oxígeno	O	8	15.9994
Cerio	Ce	58	140.116	Paladio	Pd	46	106.42
Cesio	Cs	55	132.90545	Plata	Ag	47	107.8682
Cinc	Zn	30	65.38	Platino	Pt	78	195.08
Circonio	Zr	40	91.224	Plomo	Pb	82	207.2
Cloro	Cl	17	35.453	Plutonio	Pu	94	(244)
Cromo	Cr	24	51.9961	Polonio	Po	84	(209)
Cobalto	Co	27	58.93320	Potasio	K	19	39.0983
Cobre	Cu	29	63.546	Praseodimio	Pr	59	140.90765
Criptón	Kr	36	83.798	Protactinio	Pa	91	231.03588
Curio	Cm	96	(247)	Prometio	Pm	61	(145)
Disprobio	Dy	66	162.50	Radio	Ra	88	(226)
Einsteinio	Es	99	(252)	Radón	Rn	86	(222)
Erbio	Er	68	167.26	Renio	Re	75	186.207
Escandio	Sc	21	44.95591	Rodio	Rh	45	102.90550
Estaño	Sn	50	118.710	Rubidio	Rb	37	85.4678
Estroncio	Sr	38	87.62	Rutenio	Ru	44	101.07
Europio	Eu	63	151.964	Rutherfordio	Rf	104	(267)
Fósforo	P	15	30.97376	Samario	Sm	62	150.36
Fermio	Fm	100	(257)	Selenio	Se	34	78.96
Flúor	F	9	18.998403	Silicio	Si	14	28.0855
Francio	Fr	87	(223)	Sodio	Na	11	22.989769
Gadolinio	Gd	64	157.25	Tantalio	Ta	73	180.9479
Galio	Ga	31	69.723	Tecnecio	Tc	43	(98)
Germanio	Ge	32	72.64	Telurio	Te	52	127.60
Hafnio	Hf	72	178.49	Terbio	Tb	65	158.92535
Helio	He	2	4.002602	Talio	Tl	81	204.3833
Holmio	Ho	67	164.93032	Torio	Th	90	232.0381
Hidrógeno	H	1	1.0079 <sub>4</sub>	Tulio	Tm	69	168.93421
Indio	In	49	114.818	Titanio	Ti	22	47.867
Ítrio	Y	39	88.90585	Tungsteno	W	74	183.84
Iterbio	Yb	70	173.05	Uranio	U	92	238.0289
Iridio	Ir	77	192.22	Vanadio	V	23	50.9415
Hierro	Fe	26	55.845	Xenón	Xe	54	131.29
Lantano	La	57	138.9055	Yodo	I	53	126.90447

<sup>a</sup> De "Atomic Weights of the Elements 2007" ([www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/](http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/)). Un valor entre paréntesis es el número de masa del isótopo de más larga vida.

## Constantes fundamentales<sup>a</sup>

Constante	Símbolo	Valor del SI	Valor no del SI
Constante de gas	$R$	$8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$8.3145 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
		$8.3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$83.145 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
			$82.057_5 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
			$1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A$	$6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
Constante de Faraday	$F$	$96485.34 \text{ C mol}^{-1}$	
Constante de la rapidez de la luz en el vacío	$c$	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	
Constante Planck	$h$	$6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$	
Constante Boltzmann	$k$	$1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	
Carga del protón	$e$	$1.6021765 \times 10^{-19} \text{ C}$	
Masa en reposo del electrón	$m_e$	$9.109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$	
Masa en reposo del protón	$m_p$	$1.672622 \times 10^{-27} \text{ kg}$	
Constante eléctrica	$\epsilon_0$	$8.85418782 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$	
		$4\pi\epsilon_0$	$1.112650056 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$
		$1/4\pi\epsilon_0$	$8.98755179 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$
Constante magnética	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{ N C}^{-2} \text{ s}^2$	
Constante gravitacional	$G$	$6.674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$	

<sup>a</sup> Adaptado de P. J. Mohr, B. N. Taylor, y D. B. Newell (2007), "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006" (physics.nist.gov/constants and arxiv.org/abs/0801.0028).

## Constantes definidas

Aceleración gravitacional estándar  $g_n \equiv 9.80665 \text{ m/s}^2$   
 Cero de la escala Celsius  $\equiv 273.15 \text{ K}$

## Alfabeto griego

Alfa	A	$\alpha$	Iota	I	$\iota$	Ro	P	$\rho$
Beta	B	$\beta$	Kappa	K	$\kappa$	Sigma	$\Sigma$	$\sigma$
Gama	$\Gamma$	$\gamma$	Lambda	$\Lambda$	$\lambda$	Tau	T	$\tau$
Delta	$\Delta$	$\delta$	Mu	M	$\mu$	Úpsilon	Y	$\nu$
Épsilon	E	$\epsilon$	Nu	N	$\nu$	Phi	$\Phi$	$\phi$
Zeta	Z	$\zeta$	Xi	$\Xi$	$\xi$	Chi	X	$\chi$
Eta	H	$\eta$	Ómicron	O	$o$	Psi	$\Psi$	$\psi$
Theta	$\Theta$	$\theta$	Pi	$\Pi$	$\pi$	Omega	$\Omega$	$\omega$

### Factores de conversión<sup>a</sup>

1 atm $\equiv$ 101325 Pa	1 eV $= 1.6021765 \times 10^{-19}$ J
1 torr $\equiv \frac{1}{760}$ atm = 133.322 Pa	1 Å $\equiv 10^{-10}$ m = $10^{-8}$ cm
1 bar $\equiv 10^5$ Pa = 0.986923 atm = 750.062 torr	1 L $\equiv 1000$ cm <sup>3</sup> = 1 dm <sup>3</sup>
1 dina = $10^{-5}$ N	1 D $\triangleq 3.335641 \times 10^{-30}$ C m
1 erg = $10^{-7}$ J	1 P = 0.1 N s m <sup>-2</sup>
1 cal <sub>t</sub> $\equiv 4.184$ J	1 G $\triangleq 10^{-4}$ T

<sup>a</sup> El símbolo  $\triangleq$  significa “corresponde a.”

### SI Prefixes

10 <sup>-1</sup>	deci	d	10	deca	da
10 <sup>-2</sup>	centi	c	10 <sup>2</sup>	hecto	h
10 <sup>-3</sup>	mili	m	10 <sup>3</sup>	kilo	k
10 <sup>-6</sup>	micro	$\mu$	10 <sup>6</sup>	mega	M
10 <sup>-9</sup>	nano	n	10 <sup>9</sup>	giga	G
10 <sup>-12</sup>	pico	p	10 <sup>12</sup>	teta	T
10 <sup>-15</sup>	femto	f	10 <sup>15</sup>	peta	P
10 <sup>-18</sup>	ato	a	10 <sup>18</sup>	exa	E
10 <sup>-21</sup>	zepto	z	10 <sup>21</sup>	zeta	Z

### Propiedades de algunos isótopos<sup>a</sup>

Isótopo	Abundancia, %	Masa atómica	<i>I</i>	<i>g<sub>N</sub></i>
<sup>1</sup> H	99.988	1.0078250	1/2	5.58569
<sup>2</sup> H	0.012	2.014102	1	0.85744
<sup>11</sup> B	80.1	11.009305	3/2	1.7924
<sup>12</sup> C	98.9	12.000... .	0	—
<sup>13</sup> C	1.1	13.003355	1/2	1.40482
<sup>14</sup> N	99.64	14.003074	1	0.40376
<sup>15</sup> N	0.36	15.00011	1/2	-0.56638
<sup>16</sup> O	99.76	15.994915	0	—
<sup>19</sup> F	100	18.998403	1/2	5.25774
<sup>23</sup> Na	100	22.98977	3/2	1.47844
<sup>31</sup> P	100	30.97376	1/2	2.2632
<sup>32</sup> S	95.0	31.972071	0	—
<sup>35</sup> Cl	75.8	34.968853	3/2	0.547916
<sup>37</sup> Cl	24.2	36.965903	3/2	0.456082
<sup>39</sup> K	93.26	38.96371	3/2	0.261005
<sup>79</sup> Br	50.7	78.91834	3/2	1.40427
<sup>81</sup> Br	49.3	80.91629	3/2	1.51371
<sup>127</sup> I	100	126.90447	5/2	1.1253

<sup>a</sup> Las abundancias corresponden a la corteza terrestre. Las masas atómicas son las masas relativas de los átomos neutros en la escala de <sup>12</sup>C.

