Garritz / Costas / Gázquez

PROBLEMAS RESUELTOS

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
CENTRO DE INFORMACIÓN
FUNDADA EN 1620
QUITO

Gilbert W. Castellan

Fisicoquímica

Fondo Educativo Interamericano, S. A.

Sistema Integrado de Bibliotecas
Biblioteca digital UCE
Calle Jerónimo Leyton y Gato Sobral – Cdla. Universitaria
+593 2230757 ext: 808 biblioteca.general@uce.edu.ec

BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta del mismo.

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación Art. 212 numeral 9, Literal ii "(…) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (…) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones" y literal vii "La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad".

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

Este libro está disponible físicamente en:

BIBLIOTECA	Sistema integrado de bibliotecas			**PISO**	
				ESTANTE	
				BANDEJA	
CONVENIO INTERINSTITUCIONAL		**UNIVERSIDAD**			

BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta del mismo

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación ***Art. 212 numeral 9, Literal ii*** ***"(…) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (…) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones" y literal vii "La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad"***

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

C349f
30236557

Fisicoquímica

GILBERT W. CASTELLAN
University of Maryland

PROBLEMAS RESUELTOS

Por:
Andoni Garritz Ruiz
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Miguel Costas Basín
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

José Luis Gázquez Mateos
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ad 85443

FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S. A.
Bogotá • Caracas • México • Panamá • San Juan • Santiago • São Paulo

© 1981 por **Fondo Educativo Interamericano, S. A.**
Calle Cóndor, 351, Tlacopac San Ángel, México 20, D.F.
Reservados todos los derechos. Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial. Registro núm. 894.
Impreso en México. Printed in México.
ABCDE-M-843210

ISBN 968-6630-44-9

PRÓLOGO

Los aspectos fenomenológicos y teóricos de la Fisicoquímica resultan trascendentales para comprender la multitud de procesos que ocurren en nuestro entorno. Es de particular interés, en carreras científicas, el proporcionar al estudiante las bases de la Fisicoquímica, puesto que ésta le provee de las herramientas necesarias para enfocar y atacar adecuada y rigurosamente muchos de los problemas a los que se enfrentará en su desarrollo profesional. Sin embargo, en algunos pasajes, el nivel requerido de abstracción es elevado, y sólo con los ejemplos resueltos puede lograrse una comprensión adecuada. Por ello es que hemos tomado un texto de gran calidad, como lo es el de Gilbert W. Castellan y hemos resuelto *con todo detalle* todos los problemas propuestos en el mismo, esperando con ello contribuir a que los alumnos de Fisicoquímica puedan absorber más facilmente, mediante la aplicación de los conceptos, los fundamentos de la materia.

En la resolución de los problemas hemos empleado una calculadora electrónica científica, cuyo uso es cada vez mas generalizado. Por ello es que en algunas ocasiones se presentan los resultados con un número grande, tal vez excesivo, de cifras representativas. Debido a esto es que existe alguna diferencia numérica menor con los resultados incluidos en la Fisicoquímica de Castellan. Los que se citan allí fueron obtenidos mediante regla de cálculo. En contadas ocasiones las diferencias se deben a errores, sobre todo tipográficos, ya sea en la segunda edición del texto o en su traducción al español.

En el desarrollo de las soluciones hemos tratado de respetar la simbología del texto de Castellan. Así mismo, salvo cambios menores, hemos incluido los mismos enunciados que la traducción al español (1976).

Para que no exista confusión, en los procedimientos de solución aquí presentados hemos empleado números romanos (que representan al capítulo) para las fórmulas, reservando los arábigos para aquellas usadas por Castellan.

Para separar enteros de decimales hemos usado el "punto", como en la edición en inglés, y no "coma", como resulta frecuente en sudamérica.

Aunque poco frecuentemente, cuando se ha juzgado necesario o por no incluirlo el texto, se ha desarrollado un poco de teoría para alcanzar de una manera más conveniente la solución del problema.

Es nuestro mejor deseo que este libro de problemas sea de utilidad para el estudiante. Sólo basta recordarle a éste que obtendrá un mejor aprendizaje si intenta resolver solo el problema antes que consultar inmediatamente su solución. De tener éxito, podrá entonces comparar su procedimiento con aquel de este texto. De fallar, esperamos al menos que la consulta de la solución le sea útil para no tener el mismo tropiezo con los problemas subsecuentes.

México, mayo de 1980

A.G., M.C. y J.L.G.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

ÍNDICE

Capítulo 1.	Algunos conceptos químicos fundamentales*	
Capítulo 2.	Propiedades empíricas de los gases	1
Capítulo 3.	Gases reales	25
Capítulo 4.	La estructura de los gases	43
Capítulo 5.	Algunas propiedades de líquidos y sólidos	61
Capítulo 6.	Leyes de la termodinámica: generalidades y la ley cero	73
Capítulo 7.	Energía y primera ley de la termodinámica; termoquímica	78
Capítulo 8.	Introducción a la segunda ley de la termodinámica	117
Capítulo 9.	Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica	125
Capítulo 10.	Espontaneidad y equilibrio	151
Capítulo 11.	Sistemas de composición variable; equilibrio químico	175
Capítulo 12.	Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases	235
Capítulo 13.	Soluciones: I. La solución ideal y las propiedades coligativas	255
Capítulo 14.	Soluciones: II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida	277
Capítulo 15.	Equilibrio entre fases condensadas	290
Capítulo 16.	Equilibrio en sistemas no ideales	309
Capítulo 17.	Equilibrio en celdas electroquímicas	334
Capítulo 18.	Fenómenos superficiales	361
Capítulo 19.	Estructura de la materia	372
Capítulo 20.	Introducción a los estudios mecánico-cuánticos	381
Capítulo 21.	Mecánica cuántica de algunos sistemas elementales	390
Capítulo 22.	El átomo de hidrógeno	407
Capítulo 23.	El enlace covalente	425
Capítulo 24.	Fundamentos de espectroscopía	434
Capítulo 25.	Fuerzas intermoleculares	442
Capítulo 26.	Estructura de sólidos y líquidos	451
Capítulo 27.	Relaciones entre las propiedades estructurales y macroscópicas	466
Capítulo 28.	Estructura y propiedades termodinámicas	472
Capítulo 29.	Propiedades de transporte	482
Capítulo 30.	Conducción eléctrica	495
Capítulo 31.	Cinética química I. Leyes empíricas y mecanismo	513
Capítulo 32.	Cinética química: II. Aspectos teóricos	529
Capítulo 33.	Cinética química: III. Reacciones heterogéneas, electrólisis, fotoquímica	535

* No existen problemas propuestos por el autor para el capítulo 1.

II

Propiedades empíricas de los gases

2-1. Cinco gramos de etano se encuentran dentro de un bulbo de un litro de capacidad. El bulbo es tan débil que se romperá si la presión sobrepasa las 10 atmósferas. ¿A qué temperatura alcanzará la presión del gas el valor de rompimiento?

Haremos uso de la ecuación (2-13) del texto de Castellan:

$$pV = nRT. \qquad \text{(II-1)}$$

El número de moles de etano dentro del bulbo, lo podemos calcular por medio de la relación

$$n = \frac{W}{M} \qquad \text{(II-2)}$$

donde W y M son la masa y el peso molecular de etano. Si $p > 10$ atm el bulbo se romperá, por lo tanto, despejando T de la ecuación (II-1) y substituyendo la ecuación (II-2), tenemos

$$T = \frac{MpV}{RW} = \frac{(30 \text{ gm/mol})(10 \text{ atm})(1 \text{ lt})}{(0.082054 \text{ lt atm/mol°K})(5 \text{ gm})}$$

$$T = 731.23°\text{K} = 458.1°\text{C}$$

2-2. Un gran cilindro para almacenar gases comprimidos tiene un volumen aproximado de 1.5 pies^3. Si el gas se almacena a un presión de 150 atm a 300°K, ¿cuántos moles de gas contiene el cilindro? ¿Cuál sería el peso del oxígeno en un cilindro de esta naturaleza?

Haciendo uso de la ecuación (II-1) tenemos que

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(150 \text{ atm})(1.5 \text{ ft}^3)(28.316 \text{ lt}/1 \text{ ft}^3)}{(0.082054 \text{ lt atm/mol°K})(300°\text{K})}$$

$$n = 258.84 \text{ moles}$$

Despejando W de la ecuación (II-2),

$$W = nM = (258.84 \text{ moles})(32 \text{ gr/mol}) = 8282.88 \text{ gr}$$

2-3. En el sistema ilustrado en la fig. 2-13 se halla contenido helio a 30.2°C. El bulbo de nivelación L se puede levantar para llenar el bulbo inferior con mercurio y forzar la entrada del gas a la parte superior del dispositivo. El volumen del bulbo 1 hasta la marca b es de 100.5 cm³ y el del bulbo 2 entre las marcas a y b es de 110.0 cm³. La presión del helio se mide por la diferencia entre los niveles del mercurio en el dispositivo y en el brazo evacuado del manómetro. Cuando el nivel del mercurio está en a la presión es 20.14 mm de Hg. ¿Cuál es la masa de helio en el recipiente?

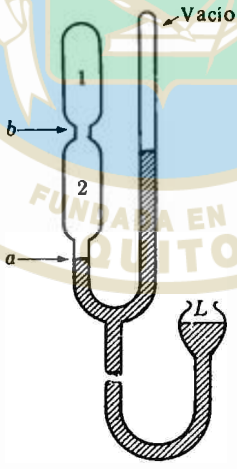


Fig. 2–13

Cuando el nivel del Hg está en a, significa que el helio ocupa el bulbo 1 y el bulbo 2, por lo tanto, el volumen total de He es,

$$V_1 + V_2 = 100.5 + 110.0 = 210.5 \text{ cm}^3$$

y utilizando nuevamente las ecuaciones (II-1) y (II-2) tenemos que

$$W = M\frac{pV}{RT} = \frac{4\,\text{gr/mol}\;\frac{20.14}{760}\,\text{atm}\;\frac{210.5}{10^3}\,\text{lt}}{0.082054\;\frac{\text{lt atm}}{\text{mol°K}}\;(30.2 + 273.15)\text{°K}}$$

$$= 8.964 \times 10^{-4}\ \text{gr}$$

2-4. Se emplea el mismo tipo de aparato usado en el problema anterior. En este caso no se conoce el volumen v_1; el volumen en el bulbo 2, v_2, es 110.0cm³. Cuando el nivel del mercurio está en *a* la presión es 15.42 mm de Hg. Cuando el nivel del mercurio se eleva a *b* la presión del gas es 27.35 mm. La temperatura es 30.2°C.

a) ¿Cuál es la masa de helio en el sistema?

b) ¿Cuál es el volumen del bulbo 1?

La masa del helio será la misma cuando el nivel de Hg esté en *a* o en *b*, ya que de *a* a *b* solo se comprime. Por lo tanto cuando el nivel esté en *a*, tendremos

$$W = M\frac{p_a(v_1 + v_2)}{RT}$$

y cuando el nivel esté en *b*, tendremos,

$$W = M\frac{p_b v_1}{RT}$$

Si resolvemos este sistema de ecuaciones para v_1 y W, obtenemos que

$$v_1 = \frac{p_a}{p_b - p_a}\,v_2 = \frac{15.42}{27.35 - 15.42}\,110.0 = 142.179\ \text{cm}^3$$

y que

$$W = M p_a\frac{(v_1 + v_2)}{RT} = \frac{4\ \text{g}^r\text{/mol}\;\frac{27.35}{760}\,\text{at}^m\;\frac{142}{10^3}\,\text{lt}}{0.082054\;\frac{\text{lt atm}}{\text{mol°K}}\;(30.2 + 273.15)\text{°K}}$$

$$= 8.226 \times 10^{-4}\ \text{gm}$$

2-5. Supongamos que al establecer las escalas de los pesos atómicos las condiciones de referencia escogidas hayan sido $Po.$ = 1 atm, $Vo.$ = 30.000 litros y To = 300.00°K. Calcular la "constante del gas", el "número de Avogadro" y las masas de un "número de Avogadro" de átomos de hidrógeno y de oxígeno.

La constante del gas está dada por la relación

$$R = \frac{P_1 V_1}{T_1} \qquad \text{(II-3)}$$

donde P_1, V_1 y T_1 representan a las condiciones de referencia seleccionadas, por lo tanto

$$R_1 = \frac{(1 \text{ atm})(30 \text{ lt/mol})}{300 \text{ °K}} = 0.1 \frac{\text{lt atm}}{\text{mol °K}}$$

en el nuevo estado de referencia.

El número de Avogadro se define como el número de moléculas por mol. Sabemos que en el estado estándar, una mol ocupa un volumen de Vo = 22.414 lt a una temperatura To = 273.15°K y a una presión Po = 1 atm y que una mol equivale a No = 6.023 × 10^{23} moléculas, por lo tanto, si calculamos el número de moles del nuevo estado de referencia con respecto al estándar y lo multiplicamos por No, obtendremos N_1, es decir, el número de moléculas contenidas en una mol que ocupa un volumen V_1, a una temperatura T_1 y a una presión P_1. Por lo tanto ya que

$$n = \frac{P_1 V_1}{R_0 T_1} = \frac{R_1}{R_0} = \frac{0.100}{0.082054} = 1.2187$$

el número de Avogadro en este estado de referencia será,

$$N_1 = (6.023 \times 10^{23})(1.2187) = 7.34 \times 10^{23} \text{ moléculas /mol}$$

Como el peso molecular es el peso de un número de Avogadro de partículas, tendremos que si

6.023×10^{23} —— $M_H^0 = 1$ gr/mol

7.34×10^{23} —— M_H^1

$$M_H^1 = \frac{7.34 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.218 \text{ gr/mol}$$

igualmente para el oxígeno,

6.023×10^{23} ——$M_o^0 = 16$ gr/mol

7.34×10^{23}—— M_o^1

$$M_o^1 = \frac{7.34 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} 16 = 19.488 \text{ gr/mol}$$

2-6. El coeficiente de expansión térmica está definido por $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$. Aplicando la ecuación de estado calcular el valor de α para un gas ideal.

Como para un gas ideal,

$$V = \frac{nRT}{p}$$

la derivada con respecto a la temperatura T manteniendo la presión constante será,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

Substituyendo este resultado en la definición de α se encuentra que

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{nR}{p}$$

y dado que de la ecuación de estado

$$\frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

obtenemos que

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

2-7. El coeficiente de compresibilidad β está definido por $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Calcular el valor de β para un gas ideal.

Procediendo en forma similar al problema anterior, tendremos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

de donde

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{p^2}\right)$$

y ya que

$$\frac{nRT}{pV} = 1$$

$$\beta = \frac{1}{p}$$

2-8. Expresar la derivada $(\partial p/\partial T)_V$ de un gas en función de α y β.

De la ecuación de estado se obtiene que

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

pero como

$$\frac{nR}{V} = \frac{p}{T}$$

tendremos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}p = \frac{\alpha}{\beta}$$

donde hemos utilizado los resultados de los dos problemas anteriores.

2-9. Un gramo de N_2 y 1 g de O_2 se colocan en un frasco de 2 litros a 27°C. Calcular la presión parcial de cada gas, la presión total y la composición de la mezcla en moles por ciento.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Haremos uso de las ecuaciones (2-29), (2-32) y (2-25) del texto de Castellan

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \tag{II-4}$$

$$p_i = x_i p_T \tag{II-5}$$

y

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{II-6}$$

respectivamente.

De la ecuación (II-4) tenemos para el N_2,

$$p_{N_2} = \frac{1\text{gr}}{28\ \text{gr/mol}} \frac{0.082054 \frac{\text{lt atm}}{\text{mol °K}} (27 + 273.15)\text{°K}}{2\ \text{lt}} = 0.4398\ \text{atm}$$

y para el O_2,

$$p_{O_2} = \frac{1}{32} \frac{(0.082054)(27 + 273.15)}{2} = 0.3848\ \text{atm}$$

La presión total será la suma de estas dos presiones, por lo tanto

$$p_T = p_{N2} + p_{O_2} = 0.4398 + 0.3848 = 0.8246\ \text{atm}$$

Para calcular la composición de la mezcla en moles por ciento es necesario calcular la fracción mol, por lo tanto, dado que el número total de moles es

$$n_T = \frac{1}{28} + \frac{1}{32} = 0.06696$$

las fracciones mol serán, utilizando la ecuación (II-6).

$$x_{O_2} = \frac{(1/32)}{0.06696} = 0.466 \qquad x_{N_2} = \frac{(1/28)}{0.06696} = 0.533$$

y la composición en moles por ciento será

$$\%n_{O_2} = 100 x_{O_2} = 46.6\%$$

$$\%n_{N2} = 100 x_{N_2} = 53.3\%$$

2-10. Un gramo de H_2 y 1 g de O_2 se colocan en una botella de dos litros a 27°C. Calcular la presión parcial de cada gas y la presión total al igual que la composición de la mezcla en moles por ciento. Comparar estos resultados con los del problema 2-9.

Procediendo en forma análoga al problema anterior tenemos,

$$p_{H2} = \frac{1}{2} \frac{(0.082054)(300.15)}{2} = 6.15 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{1}{32} \frac{(0.082054)(300.15)}{2} = 0.3848 \text{ atm}$$

$$p_T = p_{H2} + p_{O_2} = 6.534 \text{ atm}$$

$$n_T = \frac{1}{2} + \frac{1}{32} = 0.5313$$

$$x_{H_2} = \frac{(1/2)}{0.5313} = 0.941 \qquad x_{O_2} = \frac{(1/32)}{0.5313} = 0.0588$$

$$\%n_{H2} = 100 x_{H2} = 94.1\%$$

$$\%n_{O_2} = 100\, x_{O_2} = 5.88\%$$

La diferencia con los resultados del problema anterior se debe a que tenemos las mismas masas pero diferentes pesos moleculares, lo que hace que haya muchas más moles de H_2 que de O_2 ya que es bastante más ligero. Entre N_2 y O_2 la diferencia no es tan fuerte.

2-11. Se agrega una mezcla de nitrógeno y vapor de agua a un recipiente que contiene un agente secante sólido. Inmediatamente después, la presión en el recipiente es de 760 mm. Luego de algunas horas, la presión alcanza un valor constante de 745 mm.

a) Calcular la composición de la mezcla original en moles por ciento.

b) Si el experimento se realiza a 20°C y el agente secante aumenta su peso en 0.150 g, ¿Cuál es el volumen del frasco? (se puede despreciar el volumen ocupado por el agente secante).

a) El agente secante absorbe el vapor de agua y por eso es que, al cabo de un tiempo, la presión total disminuye pues la presión del agua desaparece. Así, la presión total inicial es

$$p_i = p_{N_2} + p_{H_2O}$$

y la presión final es

$$p_f = p_{N_2}$$

Haciendo uso de las ecuaciones (II-5) y (II-6) encontramos que

$$x_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{P_T} = \frac{p_f}{p_i} = \frac{745}{760} = 0.98$$

y

$$x_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{P_T} = \frac{p_i - p_f}{p_i} = \frac{760 - 745}{760} = 0.02$$

Por lo tanto la composición en moles por ciento es

$$\%n_{N_2} = 98\% \qquad \%n_{H_2O} = 2\%$$

b) El aumento en peso del agente se debe al agua absorbida, por lo tanto, la masa de vapor de agua es 0.15 gm y así, utilizando la ecuación (II-4), el volumen del frasco será

$$V = \frac{W_{H_2O}}{M_{H_2O}} \frac{RT}{p_{H_2O}} = \frac{0.15}{18} \frac{(0.082054)(20 + 273.15)}{(15/760)} = 10.156 \text{ lt}$$

2-12 Se analiza una mezcla de oxígeno e hidrógeno pasándola sobre óxido de cobre caliente y por un tubo secante. El hidrógeno reduce el CuO según la ecuación $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$; el oxigeno reoxidiza el cobre formado: $Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$. 100 cm³ de la mezcla, medidos a 25°C y 750 mm producen 84.5 cm³ de oxígeno seco, medidos a una temperatura de 25°C y 750 mm después de su paso sobre el CuO y el agente secante. ¿Cuál es la composición original de la mezcla?

El número total de moles en la mezcla está dado por la relación

$$n_{O_2i} + n_{H_2} = n_T$$

donde $n_{O_2 i}$ es el número de moles de oxígeno antes de la reacción y está dado por la relación

$$n_{O_2 i} - n_{O_2 reac} = n_{O_2 f}$$

donde $n_{O_2\ reac}$ son las moles de O_2 que reaccionan y $n_{O_2 f}$ son las moles de O_2 que quedan sin reaccionar. Si todo el H_2 reaccionó, tendremos, a partir de la reacción química, que

$$n_{H_2} = 2n_{O_2 reac}$$

Combinando estas tres ecuaciones encontramos que

$$n_{H2} = \frac{2}{3}(n_T - n_{O2\ f})$$

Por otro lado, n_T y n_{O2f}, los podemos evaluar a partir de la ecuación de estado, ya que

$$n_T = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{750}{760}\frac{100}{10^3}}{0.082054(298.15)} = 4.033 \times 10^{-3}$$

y

$$n_{O_2 f} = \frac{\frac{750}{760}\frac{84.5}{10^3}}{0.082054(298.15)} = 3.408 \times 10^{-3}$$

por lo tanto,

$$n_{H_2} = 0.0004166$$

y así la composición en moles por ciento de la mezcla original es

$$\%n_{H2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} 100 = 10.33\%$$

2-13. Demostrar que $x_i = (y_i/M_i)/[(y_1/M_1) + (y_2/M_2) + \ldots]$, en donde X_i, y_i y M_i son la fracción molar, el porcentaje del peso y el peso molecular del componente i respectivamente

---

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Definiendo n_i y W_i como el número de moles y el peso del componente i, tendremos que el número de moles, la fracción mol y el porcentaje en peso están dados por las relaciones

$$n_i = \frac{W_i}{M_i}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

y

$$y_i = \frac{W_i}{W_T} 100$$

respectivamente. Combinando estas relaciones tendremos,

$$n_T = n_1 + n_2 + \ldots \qquad n_i = \frac{W_T y_i}{100\, M_i}$$

$$n_T = \frac{W_T y_1}{100\, M_i} + \frac{W_T y_2}{100\, M_2} + \ldots$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{\dfrac{W_T y_i}{100\, M_i}}{\dfrac{W_T y_1}{100\, M_1} + \dfrac{W_T y_2}{100\, M_2} + \ldots} = \frac{\dfrac{W_T}{100}\dfrac{y_i}{M_i}}{\dfrac{W_T}{100}\left(\dfrac{y_1}{M_1} + \dfrac{y_2}{M_2} + \ldots\right)}$$

$$= \frac{\dfrac{y_i}{M_i}}{\dfrac{y_i}{M_1} + \dfrac{y_2}{M_2} + \ldots}$$

que es lo que queríamos demostrar.

2-14. Una mezcla de gases está compuesta de etano y butano. Se llena un bulbo de 200 cm³ de capacidad con la mezcla a una presión de 750 mm y 20°C. Si el peso del gas en el bulbo es 0.3846 g, ¿cuál es el porcentaje molar de butano en la mezcla?

La masa total en el tubo es

$$m_{et} + m_{but} = W_T$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

como $m_i = n_i M_i$, podemos expresar esta ecuación en la forma

$$n_{et}M_{et} + n_{but}M_{but} = 30n_{et} + 58n_{but} = W_T$$

Por otro lado el número total de moles es

$$n_{et} + n_{but} = n_T$$

Si resolvemos este sistema de ecuaciones encontramos que

$$n_{but} = \frac{W_T - 30n_T}{28}$$

Donde el número total de moles lo podemos calcular a partir de la relación

$$n_T = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{750}{760}\frac{200}{1000}}{(0.082054)(293.15)} = 8.2 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Por lo tanto

$$n_{but} = \frac{0.3846 - 30(8.2 \times 10^{-3})}{28} = 4.95 \times 10^{-3}$$

y el porcentaje molar de butano será

$$\%n_{but} = \frac{n_{but}}{n_T}100 = \frac{4.95 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-3}}100 = 60.36\%$$

2-15. Un bulbo de 138.2 ml contiene 0.6946 g de gas a 756.2 mm y 100°C. ¿Cuál es el peso molecular del gas?

El número total de moles está dado por la relación

$$n = \frac{pV}{RT}$$

y por la relación

$$n = \frac{m}{M}$$

Igualando estas dos expresiones y despejando el peso molecular obtenemos

$$M = \frac{mRT}{pV} = 0.6946 \frac{(0.082054)(373.15)}{\frac{756.2}{760}\frac{138.2}{1000}} \text{ gr/mol}$$

$$= 154.57 \text{ gr/mol}$$

2-16. Suponiendo que el aire tiene un peso molecular promedio de 28.8 y que la atmósfera es isotérmica a 25°C, calcular la presión barométrica en Guadalajara (México), ciudad que se encuentra a 1567 m sobre el nivel del mar; calcular la presión barométrica en Cerro del Paseo (Perú), 4259 m sobre el nivel del mar. La presión a nivel del mar es de 760 mm.

Haciendo uso de la ley de distribución barométrica, ecuación (2-43) del texto de Castellan, tendremos

$$p = p_o e^{-Mgz/RT} \qquad \text{(II-7)}$$

(p_o presión a nivel del suelo)
Así,

$$p_{Guad} = 760\, e^{-(28.8)(980)(1567 \times 10^2)/(8.3144 \times 10^7 \times 298.15)}$$

$$= 635.81 \text{ mm}$$

$$p_{pasco} = 760\, e^{-(28.8)(980)(4259 \times 10^2)/(8.3144 \times 10^7 \times 298.15)}$$

$$= 467.97 \text{ mm}$$

2-17. La composición aproximada de la atmósfera a nivel del mar está dada por la siguiente tabla:

Gas	Porcentaje en moles
Nitrógeno	78,09
Oxígeno	20,93
Argón	0,93
Dióxido de carbono	0,03
Neón	0,0018
Helio	0,0005
Criptón	0,0001
Hidrógeno	5×10^{-5}
Xenón	8×10^{-6}
Ozono	5×10^{-5}

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Despreciando las cuatro últimas componentes, calcular las presiones parciales del resto, la presión total y la composición de la atmósfera en moles por ciento a alturas de 50 y 100 km (t 25°C).

La presión parcial de cada componente la podemos calcular a partir de la ecuación (4-46) del texto de Castellan

$$p_i = p_{io} e^{-M_i g z / RT} \qquad \text{(II-8)}$$

donde

$$p_{io} = x_{io} p_o$$

y por lo tanto la podemos determinar a partir de los datos de la tabla. Una vez calculada p_i, la composición en por ciento la podemos determinar por la relación

$$x_i(z) = \frac{p_i(z)}{p_T(z)} \qquad \%n_i = 100 x_i(z)$$

Así,

	M_i	x_{io}	p_{io}	p_i (50 Km)	x_i	p_i (100 km)	x_i
N_2	28	0.7809	0.7809	3.1×10^{-3}	89.08	1.22×10^{-5}	87.71
O_2	32	0.2093	0.2093	3.74×10^{-4}	10.75	6.71×10^{-7}	4.82
Ar	40	0.0093	0.0093	3.42×10^{-6}	0.10	1.26×10^{-9}	0.0091
CO_2	44	0.0003	0.0003	5.0×10^{-8}	0.0014	8.38×10^{-12}	0.0001
Ne	20	0.000018	0.000018	3.45×10^{-7}	0.0099	6.63×10^{-9}	0.0477
He	4	0.000005	0.000005	2.27×10^{-6}	0.652	1.03×10^{-6}	7.4047
				$p_T = 3.48 \times 10^{-3}$		$p_T = 1.391 \times 10^{-5}$	

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIUM
FUNDADA EN 1769
QUITO

2-18. ¿Cuál debe ser el peso molecular de un gas para que la presión del gas disminuya la mitad de su valor a una distancia vertical de un metro? (t 25°C) ¿Qué tipos de moléculas tienen pesos moleculares de esta magnitud?

A partir de la ley de distribución barométrica, ecuación (II-8) tenemos que,

$$\ln \frac{p}{p_o} = -Mgz/RT$$

y por lo tanto,

$$M = \frac{RT}{gz} \ln \frac{p_o}{p}$$

Que la presión del gas disminuye a la mitad, significa que,

$$p = p_o/2 \quad \text{ó} \quad p_o/p = 2$$

por lo tanto,

$$M = \frac{(8.3144 \times 10^7)(298.15)}{(980)(100)} \ln 2 = 175333.59 \text{ gr/mol}$$

Este peso molecular tan alto corresponde a un polímero.

2-19. Considerar un "gas ideal de papas" que tiene las siguientes propiedades: obedece la ley del gas ideal, las partículas individuales pesan 100 g pero no ocupan volumen; es decir, son masas puntuales.

a) A 25 °C, calcular la altura a la cual el número de papas por centímetro cúbico disminuye a una millonésima parte de su valor a nivel del suelo.

b) Sabiendo que las papas ocupan volumen, hay alguna correlación entre el resultado del cálculo en (a) y la distribución espacial observable de las papas en una bolsa de papel?

La ley de distribución barométrica establece que

$$\frac{N_z}{N_o} = e^{-Mgz/RT}$$

donde N_z/N_0 son el número de partículas a una altura Z y a nivel del suelo respectivamente. Si despejamos Z de esta ecuación, obtenemos

$$z = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{N_o}{N_z}$$

ya que $N_z/N_o = 10^{-6}$, y el peso molecular de una papa es igual a su masa por el número de Avogadro,

$$z = \frac{(8.3144 \times 10^7)(298.15)}{(100)(6.023 \times 10^{23})(980)} \ln 10^6 = 5.8 \times 10^{-18} \text{ cm}$$

b) Si hay correlación ya que la altura obtenida en a) es despreciable, lo que implica que todas las papas están en el suelo y esto es lo que observamos.

2-20. Un globo de 10,000 m³ de capacidad se llena con helio a 20°C y a 1 atm de presión. Si el globo se carga con un 80% de la carga que puede levantar a nivel del suelo, ¿a qué altura alcanzará el estado de reposo? Supóngase que el volumen del globo es constante, la atmósfera isotérmica, 20°C, el peso molecular del aire 28.8 y la presión a nivel del suelo 1 atm. La masa del globo es 1.3×10^6 g.

El globo asciende debido a que es más ligero que el aire. Sin embargo, en el momento en que el peso de la masa de aire que desaloja es igual al peso total del globo, éste permanecerá estático. Es decir, la condición de equilibrio está dada por la relación

$$W_{aire} = W_{He} + W_{globo} + W_{carga}$$

W aire es el peso de la masa de aire desalojado y variará con la altura de acuerdo a la ley de distribución barométrica como

$$W_{aire} = m_{aire}g = \varrho V g = \varrho_o V_o g e^{-Mgz/RT} = g\frac{m_{aire}p_o V_o}{RT_o} e^{-Mgz/RT}$$

ya que la densidad es

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}$$

En forma similar el peso del helio W_{He} está dado por la relación

$$W_{He} = \varrho V g = g\frac{M_{He}p_o V_o}{RT_o} e^{-M_{He}gz/RT}$$

El peso del globo no varia con la altura,

$$W_{globo} = m_{globo}g$$

Para establecer el peso de la carga (W carga) sabemos que a nivel del suelo la car-

ga máxima sería aquélla que sumada al peso del globo y del helio igualara el peso del volumen de aire desalojado, es decir,

$$W_{carga}^{Max} = g\frac{M_{aire}p_oV_o}{RT_o} - m_{globo}g - g\frac{M_{He}p_oV_o}{RT_o}$$

Como sólo se carga 80% de este valor tenemos que

$$W_{carga} = 0.8W_{carga}^{Max}$$

Por lo tanto, el globo alcanzará el estado de reposo cuando

$$g\frac{M_{aire}p_oV_o}{RT_o}e^{-M_{aire}gz/RT} = g\frac{M_{He}p_oV_o}{RT_o}e^{-M_{He}gz/RT}$$
$$+ m_{globo}g + 0.8\left[g\frac{M_{aire}p_oV_o}{RT_o} - m_{globo}g - g\frac{M_{He}p_oV_o}{RT_o}\right]$$

Reordenando esta ecuación se obtiene que

$$M_{aire}e^{-M_{aire}gz/RT} - M_{He}e^{-M_{He}gz/RT} = \frac{RT_o}{p_oV_o}0.2 + (M_{aire} - M_{He})0.8$$

Como no podemos despejar Z de esta ecuación, le damos diferentes valores hasta que el resultado del lado izquierdo de la ecuación sea igual al del lado derecho. Se encuentra que para $Z = 1.41$ km se cumple la igualdad. Procedimientos numéricos más apropiados para resolver este tipo de ecuaciones los encontrarán en los problemas (11-12) (punto fijo), (13-12) (punto medio) y (19-11) (Newton-Raphson).

2-21. Expresar las presiones parciales en una mezcla de gases (*a*) en función de las concentraciones molares c_i y (*b*) en función de las razones molares r_i.

---

a) La presión parcial en una mezcla de gases está dada por

$$p_i = x_ip = \frac{n_i}{n_T}p$$

De la ecuación de estado podemos ver que

$$\frac{p}{n_T} = \frac{RT}{V}$$

por lo tanto

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT$$

y como la concentración molar se define como $c_i = n_i/V$ tendremos que

$$p_i = c_iRT$$

b) Dado que las razones molares se definen como

$$r_i = \frac{n_i}{n_1}$$

tendremos que

$$1 + \Sigma r_i = \frac{\Sigma n_i}{n_1} = \frac{n_T}{n_1}$$

por lo tanto

$$\frac{r_i}{(1 + \Sigma r_i)} = \frac{n_i}{n_T} = x_i$$

y así

$$p_i = x_i p = \frac{p r_i}{(1 + \Sigma r_i)}$$

2-22. Si a una altura h dada, la presión de un gas es p_h y la presión a $z = 0$ es p_0, demostrar que a cualquier altura, z, $p = p_0 f^{h/z}$ donde $f = p_h/p_0$

De acuerdo con la ley de distribución barométrica,

$$p_h = p_0 e^{-Mgh/RT} = p_0 (e^{-Mg/RT})^h$$

o bien a una altura Z dada

$$p_z = p_0 (e^{-Mg/RT})^z$$

De esta ecuación tenemos que

$$e^{-Mg/RT} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/z}$$

y substituyendo este resultado en la primera ecuación, obtenemos que

$$p_z = p_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{h/z}$$

que es lo que queríamos demostrar.

2-23. Al morir Julio César, su última exhalación tenía un volumen de 500 cm³ aproximadamente. Esta cantidad tenía 1 mol % de argón. Supóngase que la

temperatura era de 300°K y que la presión a nivel del suelo era de 1 atm. Supóngase que la temperatura y la presión son uniformes sobre la superficie y aún tienen esos valores. Si las moléculas exhaladas por César han permanecido todas en la atmósfera terráquea y se han exparcido completamente a través de ella, cuántas inhalaciones de 500 cm³ cada una debemos realizar en promedio para inhalar una de las moléculas de argón de César? (¡Atención a las unidades!)

Suponiendo que el volumen de la atmósfera lo podemos aproximar por la ecuación

$$V_{atm} = \text{área de la superficie terrestre} \times \text{altura} = 4\pi r^2 z$$

tendremos que

$$n_{JC} = \int_0^\infty n_{JC}^0 e^{-Mgz/RT} 4\pi r^2 dz$$

donde n_{JC} son las moles de Ar expiradas por Julio Cesar y n_{JC}^0 son las moles de Julio César por cm³ que permanecen en la superficie terrestre, éste es, precísamente el dato que nos interesa. Integrando tenemos

$$n_{JC} = n_{JC}^0 \frac{RT}{Mg} 4\pi r^2$$

despejando n_{JC}^0 tenemos

$$n_{JC}^0 = \frac{Mgn_{JC}}{RT4\pi r^2}$$

como

$$n_{JC} = 0.01\frac{PV}{RT} = 0.01\frac{(1)(0.5)}{(0.082054)(300)} = 2.031 \times 10^{-4}$$

el número de moléculas de Ar de Julio César que han permanecido en la superficie de la tierra sera

$$N_{JC}^0 = n_{JC}^0 N_o = \frac{Mgn_{JC}}{RT\,4\pi r^2} N_o = \frac{(39.948)(980)(6.023)(10^{23})}{4\pi(6.37 \times 10^8)^2(8.3144 \times 10^7)(300)}$$

multiplicando por el volumen de una exhalación tenemos que

$$N_{JC}^{ro} \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3} \times 500 \frac{\text{cm}^3}{\text{inhalación}} = 0.0188 \frac{\text{moléculas}}{\text{inhalación}}$$

El inverso de esta cantidad nos dará el número de inhalaciones necesarias para aspirar una molécula de Julio César, es decir,

$$\frac{1}{0.0188 \dfrac{\text{moléculas}}{\text{inhalación}}} = 53.1 \frac{\text{inhalaciones}}{\text{molécula}}$$

2-24. a) Demostrar que si calculamos el número total de moléculas de un gas en la atmósfera aplicando la fórmula barométrica obtendríamos el mismo resultado que al suponer que el gas tiene una presión a nivel del suelo hasta una altura $z = RT/Mg$ y que la presión es cero por encima de este nivel.

b) Demostrar que la masa total de la atmósfera terrestre está dada por Ap_o/g, donde p_o es la presión total a nivel del suelo y A es el área de la superficie terrestre. Nótese que este resultado no depende de la composición de la atmósfera. (Resolver este problema calculando primero la masa de cada constituyente, fracción molar x_i, peso molecular M_i, y sumar. Luego, examinando el resultado, resolverlo de la manera más fácil.)

c) Si el radio promedio de la tierra es 6.37×10^8 cm, $g = 980$ cm/seg^2, y $p_o = 1$ atm, calcular la masa de la atmósfera en gramos. (¡Atención a las unidades!)

---

a) Sea n_o' el número de moléculas por cm^3 a nivel del suelo. Si suponemos que la presión es constante hasta una altura z y cero después, tendremos, en una fracción diferencial

$$dn = n_o' A dz$$

donde A es el área de la tierra. Integrando, obtenemos el número total de moléculas en la atmósfera, es decir,

$$n = \int_o^z n_o' A dz = n_o' Az = \frac{RT}{Mg}$$

Con la fórmula de la presión barométrica tenemos, en una fracción diferencial,

$$dn = n_o' A e^{-Mgz/RT} dz$$

el número total de moléculas en la atmósfera será

$$n = n_o' A \int_o^\infty e^{-Mgz/RT} dz$$

$$= n_o' A \frac{RT}{Mg}$$

que es idéntico al resultado anterior.

b) De acuerdo con la ley de distribución barométrica, la masa del componente i de la atmósfera en una fracción diferencial será

$$dm_i = \varrho_{oi} e^{-M_i g z/RT} A dz$$

donde ϱ_{oi} es la densidad al nivel del suelo, asi la masa total será

$$m_i = \int_o^\infty \varrho_{oi} e^{-M_i g z/RT} A dz = \varrho_{oi} A \frac{RT}{M_i g}$$

De la ecuación de estado sabemos que

$$\varrho_{oi} = \frac{M_i p_{oi}}{RT}$$

y asi tendremos

$$m_i = \frac{p_{oi} A}{g}$$

Sumando sobre todos los componentes de la atmósfera obtendremos que

$$m_T = \sum_i m_i = \sum_i \frac{p_{oi} A}{g} = \frac{A}{g} \sum_i p_{oi} = \frac{A}{g} p_o$$

Otra forma de resolver este problema, consiste en tomar desde un principio la masa total en una fracción diferencial,

$$dm = \varrho_o e^{-Mgz/RT} A dz$$

y procediendo en forma similar obtenemos que

$$m = \varrho_o A \frac{RT}{Mg} = \frac{Mp_o}{RT} A \frac{RT}{Mg} = \frac{A}{g} p_o$$

c) La superficie de la tierra es $4\pi r^2$, por lo tanto,

$$m_T = \frac{(1.01325 \times 10^6) \dfrac{\text{dinas}}{\text{cm}^2} 4\pi (6.37 \times 10^8)^2 \text{ cm}^2}{980 \text{ cm/seg}^2} = 5.27 \times 10^{21} \text{ gr}$$

2-25. Puesto que los gases atmosféricos se distribuyen diferentemente según sus pesos moleculares, el porcentaje *promedio* de cada gas es diferente del porcentaje a nivel del suelo; los valores, x_i, de las fracciones molares a nivel del suelo se suministran a continuación.

a) Deducir una relación entre la fracción molar promedio del gas en la atmósfera y las fracciones molares a nivel del suelo.

b) Si las fracciones molares de N_2, O_2, y A a nivel del suelo son 0.78, 0.21, y 0.01 respectivamente, calcular las fracciones molares promedio de N_2, O_2, y A en la atmósfera.

c) Demostrar que la *fracción de peso promedio* de cualquier gas en la atmósfera es igual a su *fracción molar a nivel del suelo.*

---

a) La fracción molar promedio en la atmósfera la podemos definir como

$$\bar{x}_i = \frac{n_i}{n_T}$$

donde n_i es el número total de moles de i en la atmósfera y n_T es el número total de moles en la atmósfera. En una fracción diferencial

$$dn_i = n_i^0 e^{-M_i gz/RT} A dz$$

integrando tenemos

$$n_i = n_i^0 \frac{RTA}{gM_i}$$

El número total de moles en la atmósfera lo podemos calcular sumando las moles de cada componente, es decir,

$$n_i = n^0 = \sum_i n_i^0 \frac{RTA}{M_i g} = \frac{ART}{g} \sum_i \frac{n_i^0}{M_i}$$

Por lo tanto

$$\bar{x}_i = \frac{\frac{n_i^0 ART}{M_i g}}{\sum_i \frac{n_i^0}{M_i} \frac{ART}{g}}$$

y como

$$x_i = n_i^0 / n^0$$

$$\bar{x}_i = \frac{\frac{x_i^0 n^0}{M_i}}{\sum_i \frac{x_i n^0}{M_i}} = \frac{\frac{x_i^0}{M_i}}{\sum_i \frac{x_i^0}{M_i}}$$

b) Aplicando la fórmula anterior

$$\sum_i \frac{x_i^0}{M_i} = \frac{0.78}{28} + \frac{0.21}{32} + \frac{0.01}{40} = 0.03468$$

Por lo tanto

$$\bar{x}_{N_2} = \frac{\frac{0.78}{28}}{0.03468} = 0.804$$

$$\bar{x}_{O_2} = \frac{\frac{0.21}{32}}{0.03468} = 0.189$$

$$\bar{x}_{Ar} = \frac{\frac{0.01}{40}}{0.03468} = 0.007$$

c) La fracción de peso promedio la podemos definir como

$$\bar{f}_i = \frac{W_{iT}}{W_T} = \frac{\text{masa total de i en la atmósfera}}{\text{masa total en la atmósfera}}$$

De los resultados obtenidos en el inciso a), tenemos que,

$$W_{iT} = n_{iT}M_i = \frac{ART}{gM_i} n_i^0 M_i = \frac{ART}{g} n_i^0$$

y

$$W_T = \sum_i W_{iT} = \sum_i \frac{ART}{g} n_i^0 = \frac{ART}{g} \sum_i n_i^0 = \frac{ART}{g} n_T^0$$

por lo tanto

$$\bar{f}_i = \frac{\frac{ART}{g} n_i^0}{\frac{ART}{g} n_T^0} = x_i^0$$

que es lo que queríamos demostrar.

2-26. Considérese una columna de gas en un campo gravitatorio. Calcular la altura Z determinada por la condición de que la mitad de la masa de la columna está situada debajo de Z.

Consideremos un área transversal de 1 cm^2. La masa total en la sección diferencial dz será

$$dm = m_o e^{-M_i g z/RT} dz$$

Integrando hasta una altura Z, tenemos

$$m(Z) = -m_o \frac{RT}{Mg} e^{-MgZ/RT} \Big|_0^Z$$

$$= m_o \frac{RT}{Mg} [1 - e^{-MgZ/RT}]$$

La masa total la obtendremos integrando hasta infinito,

$$m_T = m(Z = \infty) = m_o \frac{RT}{Mg}$$

dividiendo

$$\frac{m(Z)}{m_T} = [1 - e^{MgZ/RT}]$$

Ya que deseamos calcular Z cuando

$$m(Z) = m_T/2$$

tendremos

$$\frac{1}{2} = 1 - e^{-MgZ/RT}$$

y así

$$Z = \frac{RT}{Mg} \ln 2$$

III

Gases Reales

3-1. Para la disociación $N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2$, la constante de equilibrio a 25°C es $K = 0.115$, está relacionada con el grado de disociación α y la presión en atmosferas según la ecuación $K = 4\alpha^2\, p/(1-\alpha^2)$. Si n es el número de moléculas de N_2O_4 que estarían presentes si no se produjese disociación, calcular V/n a $p = 2$ atm, 1 atm y 0.5 atm, suponiendo que la mezcla en equilibrio se comporta idealmente. Comparar los resultados con los volúmenes en caso de que no se produjese disociación.

Si la mezcla es ideal el producto PV está dado por la ecuación (3-1) del texto de Castellan que indica:

$$pV = n(1 + \alpha)RT$$

de donde el cociente V/n es:

$$\frac{V}{n} = \frac{(1 + \alpha)RT}{p} \qquad \text{(III-1)}$$

Utilizando la relación entre la constante de equilibrio K y la presión dada en el enunciado, tenemos que para $p = 2$ atm:

$$0.115 = 4\alpha^2(2)/(1 - \alpha^2)$$

$$8.115\alpha^2 = 0.115$$

$$\alpha = 0.119$$

y entonces, utilizando (III-1)

$$\frac{V}{n} = \frac{(1 + 0.119)(0.082\ \text{l atm/°K mol})(298.15°\text{K})}{2\,\text{atm}} = 13.678\ \text{l/mol}$$

Si no se produjese disociación entonces $\alpha = 0$, de donde usando (III-1) tenemosque

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{(0.082)(298.15)}{2} = 12.224 \text{ l/mol}$$

La diferencia de valores del cociente V/n calculado con y sin disociación constituye una desviación del comportamiento ideal. Esta desviación es debida a que se establece un equilibrio en el cual existe un cambio en el número de moléculas del sistema.

Si la presión es de 1 atm, siguiendo el mismo procedimiento tenemos que

$$0.115 = 4\alpha^2/(1 - \alpha^2)$$

$$4.115\alpha^2 = 0.115$$

$$\alpha = 0.167$$

y entonces el cociente V/n es:

$$\frac{V}{n} = \frac{(1.167)(0.082)(298.15)}{1} = 28.531 \text{ l/mol}$$

a diferencia del cociente V/n sin disociación que es:

$$\frac{V}{n} = \frac{(0.082)(298.15)}{1} = 24.448 \text{ l/mol}$$

Finalmente para $p = 0.5$ atm tenemos que

$$0.115 = 2\alpha^2/(1 - \alpha^2); \quad 2.115\alpha^2 = 0.115$$

$$\alpha = 0.2331$$

$$\frac{V}{n} = \frac{(1.2331)(0.082)(298.15)}{0.5} = 60.294 \text{ l/mol}$$

y V/n sin disociación es:

$$\frac{V}{n} = \frac{(0.082)(298.15)}{0.5} = 48.896 \text{ l/mol}$$

3-2. Para la mezcla descrita en el problema 3-1 demostrar que en la medida que p se aproxima a cero el factor de compresibilidad $Z = pV/nRT$ se aproxima a 2 en lugar de a su valor normal, la unidad. ¿Por qué acontece este fenómeno?

Para la mezcla, de la ecuación (3-1) del texto de Castellan:

$$\frac{pV}{nRT} = (1 + \alpha)$$

y entonces, como $Z = pV/nRT$ tenemos que

$$Z = 1 + \alpha \qquad \text{(III-2)}$$

Para la mezcla del problema 3-1 la constante de equilibrio está dada por:

$$K = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \qquad K(1 - \alpha^2) = 4\alpha^2 p$$

Si la presión p tiende a cero:

$$p \to 0 \; K(1 - \alpha^2) \to 0 \Rightarrow 1 - \alpha^2 \to 0 \Rightarrow \alpha \to 1$$

y entonces usando la ecuación (III-2) vemos que:

$$Z \to 2$$
$$p \to 0$$

que es lo que queríamos demostrar.

Esto acontece porque cuando $p \to 0$, $\alpha \to 1$ (disociación total) y entonces el número total de moles es:

$$n_T = n(1 + \alpha) = 2n$$

de donde

$$pV = 2nRT \qquad Z = \frac{pV}{nRT} = 2$$

es decir, el hecho de que tengamos el doble de moléculas que al principio hace que $Z \to 2$ en lugar de hacerlo a su valor normal que es la unidad.

3-3. Cierto gas a 0°C y a 1 atm de presión tiene un valor de $Z = 1.00054$. Calcular el valor de b para este gas.

La ecuación (3-4) del texto de Castellan indica que:

$$Z = 1 + \frac{b}{RT}p$$

de donde la constante b es:

$$b = (Z - 1)\frac{RT}{p}$$

y sustituyendo los valores obtenemos:

$$b = \frac{(1.00054-1)(0.0821\ \text{atm}/^\circ\text{K mol})(273.15^\circ\text{K})}{1\ \text{atm}} = 0.012\ \text{l/mol}$$

$$= 12.0\ \text{ml/mol}$$

3-4. Si $Z = 1.00054$ a 0°C y 1 atm y la temperatura de Boyle del gas es 107°K, calcular los valores de a y b (sólo se necesitan los dos primeros términos de la expresión de Z).

Tomando sólo los dos primeros términos de la expresión (3-9) del texto para Z tenemos:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)p \qquad \text{(III-3)}$$

Por otra parte, la temperatura de Boyle está definida por la expresión (3-11) del texto como:

$$T_B = a/Rb$$

de donde

$$\frac{a}{b} = T_B R = 107^\circ\text{K}\left(0.082\ \frac{1\ \text{atm}}{^\circ\text{K mol}}\right) = 8.774\ \frac{1\ \text{atm}}{\text{mol}};$$

$$a = 8.774b \qquad \text{(III-4)}$$

Si sustituimos esta expresión para a en (III-3) tendremos:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT}\left(b - \frac{8.774b}{RT}\right)p = 1 + \frac{bp}{RT} - \frac{8.774bp}{R^2T^2}$$

$$(1.00054 - 1) = \frac{1\ \text{atm}\ b)}{0.082\ \frac{1\ \text{atm}}{^\circ\text{K mol}}(273.15^\circ\text{K})}$$

$$- \frac{8.774\ 1\ \text{atm/mol}(1\ \text{atm})b}{(0.082)^2 l^2 \text{atm}^2/^\circ\text{K}^2\text{mol}^2(273.15)^2{}^\circ\text{K}^2}$$

$$0.00054 = 0.04464b - 0.01748b;\ b = 0.01988\ \text{l/mol} = 19.88\ \text{ml/mol}$$

que sustituido en (III-4) proporciona el valor para la constante a:

$$a = 8.774 \frac{\text{l atm}}{\text{mol}} (0.01988 \frac{1}{\text{mol}}) = 0.1744 \frac{\text{l}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} = 1.744 \times 10^5 \frac{\text{cm}^6 \text{atm}}{\text{mol}^2}$$

3-5. Las constantes críticas para el agua son 374°C, 218 atm y 0.0566 litros/mol. Calcular los valores de a, b y R; comparar el valor de R con el valor correcto y observar la discrepancia. Valorar sólo las constantes a y b a partir de p_c y T_c. Empleando estos valores y el valor correcto de R calcular el volumen crítico. Compararlo con el valor correcto.

Sustituyendo los valores en las expresiones (3-19) del texto tenemos que:

$$a = 3p_c \bar{V}_c^2 = 3(218 \text{ atm})(0.0566)^2 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \Rightarrow a = 2.0951 \frac{\text{l}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{\bar{V}_c}{3} = \frac{0.0566 \text{ l/mol}}{3} \Rightarrow b = 0.01886 \text{ l/mol}$$

$$R = \frac{8p_c\bar{V}_c}{3T_c} = \frac{8(218 \text{ atm})(0.0566 \text{ l/mol})}{3(647.15 \text{ °K})} \Rightarrow R = 0.05085 \frac{\text{l atm}}{\text{°K mol}}$$

El valor obtenido para R no concuerda satisfactoriamente con el valor correcto $R = 0.08205$ 1 atm /°K mol. El % del error es

$$\% \text{ error} = \frac{0.05085 - 0.08205}{0.05085} \times 100 = 61.35\%$$

Si calculamos a y b usando sólo p_c y T_c empleando las ecuaciones (3-20) del texto tendremos:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} = \frac{27(0.0821 \text{ l}^2\text{atm}^2/\text{°K}^2\text{mol}^2 \times 647.15^2 \text{°K}^2)}{64(218 \text{ atm})} = 5.4496 \frac{\text{l}^2\text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{0.0821 \text{ atm/°K mol}(647.15 \text{°K})}{8(218 \text{ atm})} = 0.03042 \text{ l/mol}$$

y el volumen crítico sería utilizando (3-18) igual a:

$$\bar{V} = 3b = 3(0.03042 \text{ l/mol}) = 0.09126 \text{ l/mol}$$

que, comparado con el valor correcto da un % de error de:

$$\% \text{ error} = \frac{0.09126 - 0.0566}{0.09126} \times 100 = 37.97\%$$

Los resultados muestran que la ecuación de Van der Waals, aunque representa un progreso frente a ley del gas ideal, no puede emplearse para un cálculo preciso de las propiedades de los gases. Es decir, la ecuación de Van der Waals no es muy precisa cerca del estado crítico.

3-6. Determinar la relación de las constantes a y b de la ecuación de Berthelot con las constantes críticas.

De la Tabla 3-4 la ecuación de Berthelot es:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T\bar{V}^2}$$

que puede escribirse como:

$$\bar{V}^3 - \bar{V}^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \bar{V}\left(\frac{a}{pT}\right) - \frac{ab}{pT} = 0 \qquad \text{(III-5)}$$

En el punto crítico las tres raíces de (III-5) son iguales a $\bar{V}_c$. La ecuación cúbica puede expresarse en función de sus raíces $\bar{V}^{\text{I}}, \bar{V}^{\text{II}}$ y $\bar{V}^{\text{III}}$ (y en el punto crítico $\bar{V}^{\text{I}} = \bar{V}^{\text{II}} = \bar{V}^{\text{III}} = \bar{V}_c$) como:

$$(\bar{V} - \bar{V}^{\text{I}})(\bar{V} - \bar{V}^{\text{II}})(\bar{V} - \bar{V}^{\text{III}}) = \bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}^3 = 0 \qquad \text{(III-6)}$$

Igualando ahora los coeficientes de (III-5) y (III-6), obtenemos el conjunto de ecuaciones:

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{p_c}; \qquad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{p_cT_c}; \qquad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{p_cT_c} \qquad \text{(III-7)}$$

Las ecuaciones (III-7) pueden resolverse para a, b y R y entonces:

$$a = 3\bar{V}_c^2 p_c T_c$$

$$b = \frac{\bar{V}_c^3 p_c T_c}{a} \Rightarrow b = \frac{\bar{V}_c}{3}$$

$$R = \frac{3\bar{V}_c p_c - bp_c}{T_c} \Rightarrow R = \frac{8\bar{V}_c p_c}{3T_c}$$

3-7. Determinar la relación de las constantes a y b de la ecuación de Dieterici con las constantes críticas (nótese que esto no se puede resolver igualando unas con otras las tres raíces de la ecuación).

De la Tabla 3-4 la ecuación de Dieterici es:

$$p = RTe^{-a/\bar{V}RT}/(\bar{V} - b) \qquad \text{(III-8)}$$

De esta ecuación (III-8) no es posible despejar $\bar{V}$, de tal manera que este problema no puede resolverse usando el mismo procedimiento que se usó en el problema 3-6. El punto crítico (p_c, T_c, $\bar{V}_c$) es el punto de inflexión en la curva p contra $\bar{V}$; en este punto de inflexión se cumple que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0 \qquad \text{(III-9)}$$

Las derivadas parciales (III-9) de la ecuación de Dieterici (III-8) son:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{ae^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V}^2(\bar{V} - b)} - \frac{RTe^{-a/\bar{V}RT}}{(\bar{V} - b)^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \frac{a^2e^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V}^4RT(\bar{V} - b)} - \frac{2ae^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V}^3(\bar{V} - b)} - \frac{2ae^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V}^2(\bar{V} - b)^2} + \frac{2RTe^{-a/\bar{V}RT}}{(\bar{V} - b)^3}$$

y por lo tanto, en el punto crítico

$$e^{-a/\bar{V}_cRT}\frac{a(\bar{V}_c - b) - \bar{V}_c^2RT_c}{\bar{V}_c^2(\bar{V}_c - b)^2} = 0 \qquad \text{(III-10)}$$

$$e^{-a/\bar{V}_cRT}\frac{(\bar{V}_c - b)^2\, a^2 - 2aRT\bar{V}_c(\bar{V}_c - b)^2 - 2aRT\bar{V}_c(\bar{V}_c - b) + 2R^2T^2\bar{V}_c^4}{RT\bar{V}_c^4(\bar{V}_c - b)^3} = 0$$

Ahora, como $e^{-a/\bar{V}_cRT}$ no puede ser cero entonces las expresiones (III-10) pueden escribirse como:

$$a(\bar{V}_c - b) - \bar{V}_c^2\, RT = 0 \qquad \text{(III-11)}$$

$$a^2(\bar{V}_c - b)^2 - 2aRT\bar{V}_c(\bar{V}_c - b)^2 - 2aRT\bar{V}_c^2(\bar{V}_c^2 - b) + 2R^2T_c^2\bar{V}_c^4 = 0$$

Las ecuaciones (III-11) junto con la ecuación (III-8) constituyen un sistema de tres ecuaciones que puede resolverse para a, b, y R: despejando a de la primera expresión en (III-11) y sustituyendo en la segunda de (III-11) se obtiene:

$$\bar{V}_c^4R^2T_c^2 - 2\bar{V}_c^3R^2T_c^2(\bar{V}_c - b) = 0$$

$$b = \frac{\bar{V}_c}{2}$$

de donde a toma el valor de:

$$a = \frac{\bar{V}_c^2RT}{\bar{V}_c - \bar{V}_c/2} \Rightarrow a = 2\bar{V}_cRT_c$$

Finalmente, de la ecuación (III-8) puede despejarse R y usando el valor de b obtener:

$$R = \frac{p_c \bar{V}_c e^{a/\bar{V}_c RT}}{2T_c}$$

de donde, sustituyendo el valor de a se encuentra para R:

$$R = \frac{p_c \bar{V}_c e^2}{2T_c}$$

Además, si se desea una expresión para a sólo en función de los valores criticos, podemos sustituir este valor para R en la expresión para a arriba señalada y se obtiene:

$$a = e^2 \bar{V}_c^2 p_c$$

3-8. La temperatura crítica del etano es 32.3°C, la presión crítica es 48.2 atm. Calcular el volumen crítico empleando:

a) la ley del gas ideal,

b) la ecuación de Van der Waals, comprobando que para el gas de Van der Waals $p_c \bar{V}_c / RT_c = 3/8$

c) la ecuación modificada de Berthelot

d) comparar los resultados con el valor experimental 0.139 litros/mol.

---

a) Usando la ley del gas ideal, al sustituir los valores se obtiene:

$$\bar{V}_c = \frac{RT_c}{p_c} = \frac{0.0821 \text{ atm/°K mol}(305.45°\text{K})}{48.2 \text{ atm}} = 0.51^{96} \text{ l/mol}$$

b) De la ecuación (3-19) del texto de Castellan para R, podemos despejar el cociente $p_c \bar{V}_c / RT_c$ para obtener:

$$\frac{p_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

como se deseaba comprobar. De esta misma expresión, despejando $\bar{V}_c$ y sustituyendo los valores se encuentra:

$$\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8p_c} = \frac{3(.0821 \text{ atm/°K mol})(305.45°)}{8(48.2 \text{ atm})} = 0.1^{948} \text{ l/mol}$$

c) De la tabla 3-4, la ecuación modificada de Berthelot indica que:

$$\frac{RT_c}{p_c \bar{V}_c} = 3.56$$

de donde el $\bar{V}_c$ puede calcularse como:

$$\bar{V}_c = \frac{RT_c}{3.56p_c} = \frac{0.082 \text{ l atm/°K mol}(305.45°\text{K})}{3.56(48.2 \text{ atm})} = 0.1459 \text{ l/mol}$$

d) Si el valor experimental es 0.139 litros/mol, los % de error son para cada caso:

gas ideal $\%\text{error} = \frac{0.5196 - 0.139}{0.5196} \times 100 = 73.24\%$

Van der Waals $\%\text{error} = \frac{0.1948 - 0.139}{0.1948} \times 100 = 28.64\%$

modificada de Berthelot $\%\text{error} = \frac{0.1459 - 0.139}{0.1459} \times 100 = 4.73\%$

3-9. La presión de vapor de agua en estado líquido a 25°C es 23.8 mm y a 100°C es de 760 mm. Aplicando la ecuación de Van der Waals como guía, en una forma u otra, demostrar que el vapor de agua saturado se asemeja más al comportamiento de un gas ideal a 25°C que a 100°C.

Calcularemos, en principio, el valor del volumen molar del vapor de agua en equilibrio con el líquido a ambas temperaturas; suponiendo un comportamiento ideal:

a 25°C $\bar{V}_{25}^{i} = \frac{RT}{p} = \frac{0.082 \frac{\text{l atm}}{°\text{K mol}} (298.15°\text{K})}{(23.8/760) \text{ atm}} = 780.7 \text{ l/mol}$

a 100°C $\bar{V}_{100}^{i} = \frac{RT}{p} = \frac{0.082 \frac{\text{l atm}}{°\text{K mol}} (373.15°\text{K})}{1 \text{ atm}} = 30.61 \text{ l/mol}$

En segundo término, calcularemos los volúmenes molares empleando la ecuación de Van der Waals

$$p - \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}^2} = 0 \quad \text{(III-12)}$$

Sustituyendo en (III-12) los valores de a y b de la Tabla 3-1, y los valores de p y T, tenemos:

$$f(V) = 0.03132 - \frac{24.4483}{\bar{V} - 0.0319} + \frac{5.72}{\bar{V}^2} = 0 \quad \text{(III-13)}$$

Para encontrar el volumen molar V que es solución de esta ecuación es necesario emplear un método numérico. En este caso, emplearemos el método de Newton-Raphson, esbozado en la solución del problema 19-11. Para ello obtenemos la derivada $f'(\bar{V})$

$$f'(\bar{V}) = \frac{24.4483}{(\bar{V} - 0.0319)^2} - \frac{11.44}{\bar{V}^3}$$

Iniciamos el tanteo con el valor ideal, 780.7 l/mol,

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_o - \frac{f(\bar{V}_o)}{f'(\bar{V}_o)} = 780.7 - \frac{1.223 \times 10^{-5}}{4.01 \times 10^{-5}} = 780.4$$

y con este primer acercamiento a la raíz es suficiente pues

$$f(780.4) = 2.03 \times 10^{-7}$$

lo cual está suficientemente cerca del cero como para considerar que 780.4 es una buena aproximación a una raíz de (III-13). El porcentaje de diferencia del volumen molar calculado por Van der Waals respecto al ideal se obtendrá como:

$$E = 100 \times \frac{\bar{V}^{vdw} - \bar{V}^i}{\bar{V}^i} \qquad \text{(III-14)}$$

y entonces:

$$\text{a } 25°C \quad E_{25} = 100 \times \frac{780.4 - 780.7}{780.7} = 0.038\%$$

A $T = 100°C$, sustituyendo valores en (III-12), la ecuación a resolver ahora es:

$$F(\bar{V}) = 1 - \frac{30.5983}{\bar{V} - 0.0319} + \frac{5.72}{\bar{V}^2} = 0$$

y su derivada es similar a la anterior. Volveremos a iniciar el tanteo con el valor ideal, 30.6 l/mol:

$$\bar{V}_1 = 30.6 - \frac{f(30.6)}{f'(30.6)} = 30.6 - \frac{5.121 \times 10^{-3}}{3.235 \times 10^{-2}} = 30.44$$

lo que es suficiente pues

$$f(30.44) = -8.18 \times 10^{-5} \cong 0$$

De (III-14), obtenemos un error de:

$$E_{100} = 100 \times \frac{30.44 - 30.6}{30.6} = 30.6 = 0.52\%$$

Ya que $E_{100} > E_{25}$, el vapor de agua se acercará más al comportamiento ideal a 25°C que a 100°C.

3-10. El factor de compresibilidad para el metano está dado por $Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$. Si p está dada en atm los valores de las constantes son los siguientes:

T(°K)	B	C	D
200	-5.74×10^{-3}	6.86×10^{-6}	18.0×10^{-9}
1000	0.189×10^{-3}	0.275×10^{-6}	0.144×10^{-9}

Representar gráficamente los valores de Z en función de p a estas dos temperaturas en un intervalo de 0 a 1000 atm.

Utilizando la expresión para Z del enunciado tenemos que a 200°K

$$Z = 1 - 5.74 \times 10^{-3}p + 6.86 \times 10^{-6}p^2 + 18.0 \times 10^{-9}p^3$$

y entonces para distintos valores de p entre 0 y 1000 atm se obtiene la siguiente tabla:

p(atm)	100	200	300	400	600	800	1000
Z	0.513	0.27	0.3814	0.954	3.914	10.014	20.12

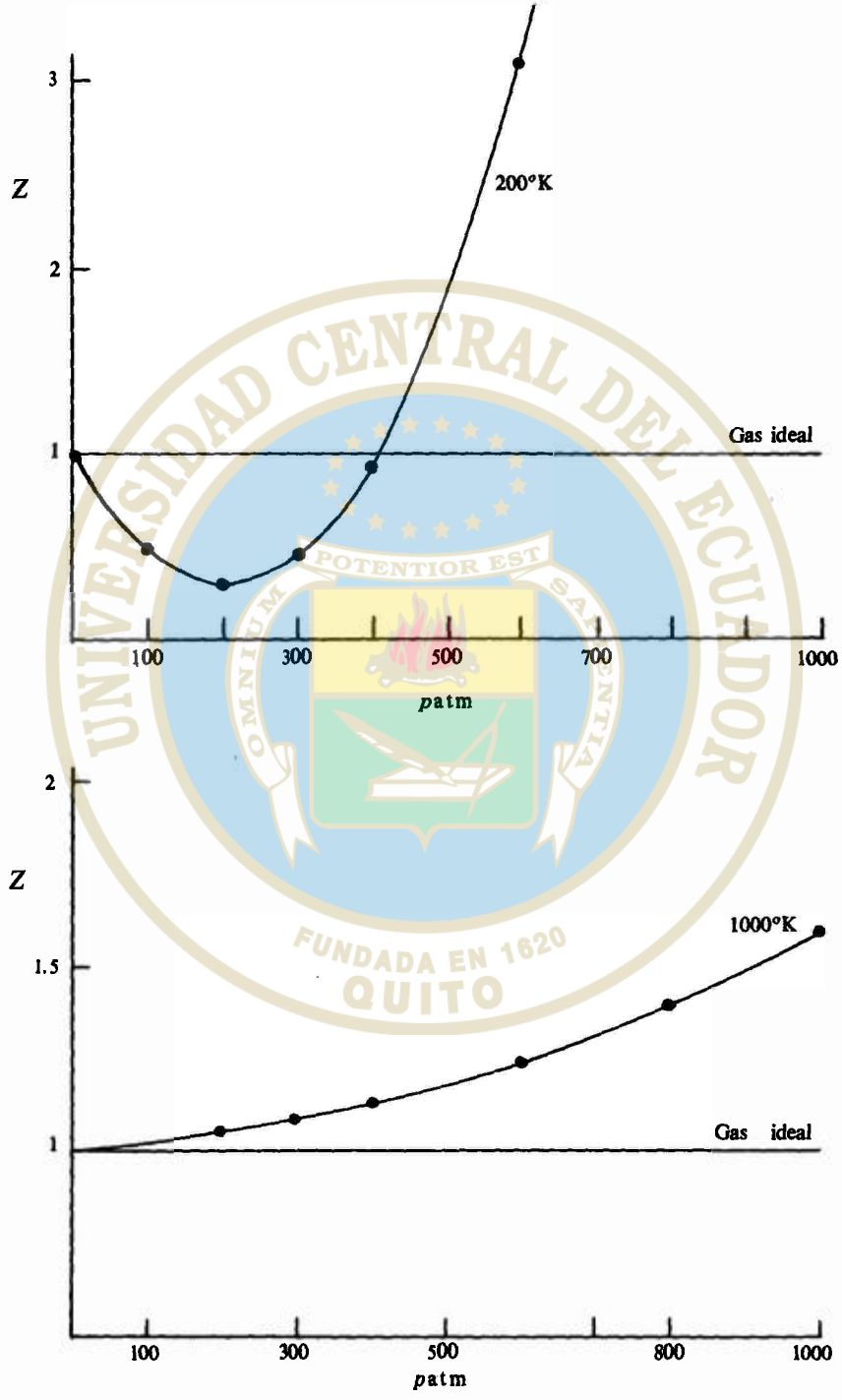
A 1 000°K, la expresión para Z es:

$$Z = 1. + 0.189 \times 10^{-3}p + 0.275 \times 10^{-6}p^2 + 0.144 \times 10^{-9}p^3$$

y para distintas presiones puede construirse la tabla:

p(atm)	100	200	300	400	600	800	1000
Z	1.0218	1.050	1.0853	1.1288	1.2435	1.4009	1.608

Las tablas para 200°K y 1000°K se encuentran graficadas en la figura; ahí, puede verse con facilidad, que el metano a 1000°K tiene un comportamiento más cercano al ideal ($Z = 1$) que a 200°K.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

3-11. Si el factor de compresibilidad de un gas es $Z(P, T)$, la ecuación de estado puede expresarse $p\bar{V}/RT = Z$. Demostrar como afecta esto a la ecuación para la distribución del gas en un campo gravitatorio. A partir de la ecuación diferencial para la distribución demostrar que si Z es mayor que la unidad la distribución es más amplia para un gas real que para uno ideal y que lo contrario es verdadero si Z es menor que la unidad. Si $Z = 1 + Bp$, donde B es una función de la temperatura, integrar la ecuación para obtener la forma explícita de la función de distribución.

La ecuación diferencial que relaciona el cambio de presión, dp, con la densidad del fluido, la aceleración gravitatoria y el incremento de la altura dz, es la expresión (2-38) del texto de Castellan que indica que:

$$dp = -\varrho g dz \tag{III-15}$$

Tomando la expresión para el factor de compresibilidad Z, podemos realizar las siguientes sustituciones:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} \qquad \bar{V} = \frac{\bar{V}}{n} = \frac{ZRT}{p} \qquad n = \frac{w}{M} \qquad \varrho = \frac{w}{V}$$

$$\frac{M}{\varrho} = \frac{ZRT}{p}$$

y entonces la densidad puede expresarse como:

$$\varrho = \frac{pM}{ZRT}$$

de donde la ecuación (III-15) se convierte en:

$$-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{ZRT} dz \tag{III-16}$$

Si comparamos la expresión (III-16) con la ecuación (2-40) del texto vemos que al utilizar la ecuación de estado $Z = pV/RT$ (en lugar de $pV/RT = 1$ como en gas ideal) conduce a una ecuación diferencial (III-16) que difiere de aquella del caso ideal (2-40) en que el factor en paréntesis que multiplica a dz contiene en el denominador al factor de compresibilidad Z. La ecuación (III-16) se reduce a la ecuación (2-40) cuando $Z = 1$ (gas ideal). La solución de (2-40) es (ecuación (2-43) del texto) que indica

$$p = p_o e^{-A} \tag{III-17}$$

donde

$$A_i = \frac{Mgz}{RT}$$

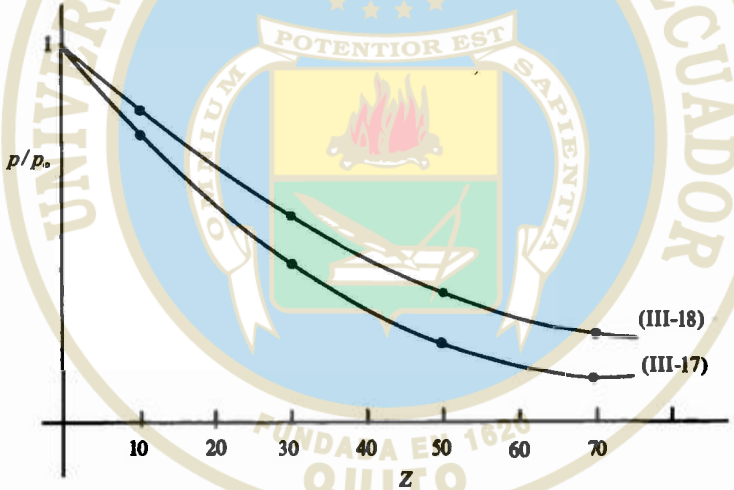
mientras que la solución de (III-16) es:

$$p = p_o e^{-A} \qquad \text{(III-18)}$$

donde

$$A_r = \frac{Mgz}{ZRT}$$

Ahora si $Z > 1$, tendremos que $A_r < A_i$. Si graficamos (III-17) y (III-18) para este caso, se obtienen las curvas mostradas en la figura



Como puede verse (III-18) decae más lentamente que (III-17); esto implica que para una altura z dada, el área bajo (III-18) es mayor que bajo (III-17); es decir que la distribución es más amplia para un gas real (III-18) que para uno ideal (III-17) si $Z > 1$.

Por otra parte si $Z < 1$, entonces $A_r > A_i$, y la situación es la contraria a la explicada más arriba; es decir, la distribución de un gas ideal es más amplia que la de un gas real si $Z < 1$.

Por otra parte, si $Z = 1 + Bp$ la ecuación diferencial (III-16) se transforma a:

$$-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{(1 + Bp)RT}\,dz$$

cuya solución puede obtenerse haciendo:

$$\frac{dp}{p} + Bdp = \frac{-Mg}{RT}\,dz$$

$$\ln p + Bp = \frac{-Mgz}{RT} + C$$

$$a \quad z = 0 \qquad p = p_o \qquad\qquad \ln p_o + Bp_o = C$$

$$\ln p - \ln p_o + Bp - Bp_o = \frac{-Mgz}{RT}$$

de donde, finalmente, la función de distribución queda expresada como:

$$\ln(p/p_o) + B(p - p_o) = \frac{-Mgz}{RT}$$

3-12: A Presiones altas (volúmenes pequeños) la ecuación de Van der Waals, ecuación (3-14), puede reordenarse en la siguiente forma:

$$\bar{V} = b + \frac{p}{a}(b + \frac{RT}{p})\bar{V}^2 - (\frac{p}{a})\bar{V}^3$$

Si se eliminan los términos cuadráticos y cúbicos $\bar{V}_o = b$ como una primera aproximación de la raíz más pequeña de la ecuación. Esto representa el volumen del líquido. Empleando este valor aproximado de $\bar{V}$ en los términos mayores demostrar que la siguiente aproximación para el volumen del líquido es $\bar{V} = b + b^2RT/a$. A partir de esta expresión, demostrar que la primera aproximación para el coeficiente de expansión térmica de un líquido de Van der Walls es $\alpha = bR/a$.

Si empleamos $\bar{V}_o = b$ en la expresión del enunciado tenemos:

$$\bar{V} = b + \frac{p}{a}(b + \frac{RT}{p})b^2 - (\frac{p}{a})b^3$$

$$\bar{V} = b + \frac{b^2RT}{a} \qquad \text{(III-19)}$$

que es la siguiente aproximación posible para el volumen del líquido.

El coeficiente de expansión térmica está definido por la expresión:

$$\alpha = \frac{1}{\bar{V}}\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p$$

Entonces, realizando la derivada parcial de (III-19) respecto a la temperatura T y sustituyendo en la definición de α tenemos:

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(b + \frac{b^2RT}{a}\right) = \frac{b^2R}{a} \Rightarrow \alpha = \frac{b^2R}{ba}\,;\ \alpha = \frac{bR}{a}$$

que es la primera aproximación para α de un líquido de Van der Waals.

3-13. Empleando el mismo método que se empleó para obtener la ecuación (3-9) demostrar la relación dada en la Tabla 3-4 entre γ' y γ para la ecuación de Beatti-Bridgeman, a saber: $\gamma'(RT)^2 = \gamma - \beta^2/RT$

De la Tabla 3-4 para la ecuación de Beatti-Bridgeman puede expresarse Z como:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{\beta}{RT\bar{V}} + \frac{\gamma}{RT\bar{V}^2} + \frac{\delta}{RT\bar{V}^3}$$

$$Z = 1 + \left(\frac{\beta}{RT}\right)\frac{1}{\bar{V}} + \left(\frac{\gamma}{RT}\right)\left(\frac{1}{\bar{V}^2}\right) + \left(\frac{\delta}{RT}\right)\left(\frac{1}{\bar{V}^3}\right) \qquad \text{(III-20)}$$

Además Z puede expresarse como una serie de potencias de la presión p como

$$Z = 1 + A_1p + A_2p^2 + A_3p^3 \qquad \text{(III-21)}$$

Sustituyendo $(1/\bar{V}) = p/RTZ$ en (III-20) e igualando con (III-21) obtenemos:

$$1 + A_1p + A_2p^2 + A_3p^3 = 1 + \left(\frac{\beta}{RT}\right)\frac{p}{RTZ} + \left(\frac{\gamma}{RT}\right)\frac{p^2}{R^2T^2T^2} + \left(\frac{\delta}{RT}\right)\left(\frac{p^3}{R^3T^3Z^3}\right)$$

Restando la unidad y dividiendo entre p ambos lados de esta igualdad obtenemos:

$$A_1 + A_2p + A_3p^2 = \left(\frac{\beta}{RT}\right)\frac{1}{RTZ} + \left(\frac{\gamma}{RT}\right)\frac{p}{R^2T^2Z^2} + \left(\frac{\delta}{RT}\right)\frac{p^2}{R^3T^3Z^3} \qquad \text{(III-22)}$$

Cuando $p \to 0$, $Z \to 1$, y entonces de (III-22) puede obtenerse el valor de A_1 que resulta:

$$A_1 = \frac{\beta}{R^2T^2}$$

Con este valor de A_1 (III-22) se transforma a:

$$A_1 + A_2p + A_3p^2 = A_1\left(\frac{1}{Z}\right) + \left(\frac{\gamma}{R^3T^3}\right)\frac{p}{Z^2} + \left(\frac{\delta}{R^4T^4}\right)\frac{p^2}{Z^3}$$

Restando A_1 y dividiendo entre p ésta ecuación se modifica a:

$$A_2 + A_3p = \frac{A_1}{p}\left(\frac{1}{Z}\right) - \frac{A_1}{p} + \left(\frac{\gamma}{R^3T^3}\right)\frac{1}{Z^2} + \left(\frac{\delta}{R^4T^4}\right)\frac{p}{Z^3}$$

$$A_2 + \frac{A_1}{p}\left(\frac{Z-1}{Z}\right) + A_3p = \left(\frac{\gamma}{R^3T^3}\right)\frac{1}{Z^2} + \left(\frac{\delta}{R^4T^4}\right)\frac{p}{Z^3}$$

Cuando $p \to 0$, $Z \to 1$ y entonces:

$$A_2 = \frac{\gamma}{R^3T^3} - A_1^2$$

$$A_2 = \frac{\gamma}{R^3T^3} - \left(\frac{\beta}{R^2T^2}\right)^2 = \frac{\gamma}{R^3T^3} - \frac{\beta}{R^4T^4} \qquad \text{(III-23)}$$

donde se ha empleado el hecho de que $(Z-1)/p = A_1$ con $p \to 0$ (esto puede verse fácilmente despejando $(Z\text{-}1)/p$ de (III-21) y haciendo que $p \to 0$. Con los valores de A_1 y A_2 obtenidos, la ecuación (III-21) se convierte en:

$$Z = 1 + \frac{\beta p}{R^2T^2} + \left(\frac{\gamma}{R^3T^3} - \frac{\beta^2}{R^4T^4}\right)p^2 + A_3p^3 \qquad \text{(III-24)}$$

Multiplicando (III-24) por RT/p se alcanza:

$$\frac{ZRT}{p} = \bar{V} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \left(\frac{\gamma}{R^2T^2} - \frac{\beta^2}{R^3T^3}\right)p + A_3RTp^2$$

(III-25)

Si comparamos la expresión (III-25) con la forma explícita en el volumen de la ecuación de Beatti-Bridgeman que aparece en la Tabla 3-4:

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \gamma' p + \delta\, p^2$$

vemos que:

$$\gamma' = \frac{\gamma}{R^2T^2} - \frac{\beta^2}{R^3T^3}$$

de donde

$$\gamma'(R^2T^2) = \gamma - \beta^2/RT$$

que es la relación entre γ' y γ que aparece en la tabla 3-4.

3-14. ¿A qué temperatura tiene la pendiente de la curva Z contra p (a $p = 0$) un máximo valor para el gas de Van der Waals? ¿Cuál es el valor de la pendiente máxima?

La pendiente de la curva de Z contra p (a $p = 0$), está dada por la expresión (3-10) del texto de Castellan que indica:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad \text{(III-26)}$$

Para hallar el máximo derivamos esta expresión respecto a p e igualamos a cero, es decir:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2T^2}\right] = \frac{-b}{R^2T^2} + \frac{2a}{R^2T^3}$$

de donde la temperatura a la cual ocurre el máximo es:

$$\frac{-b}{R^2T^2} + \frac{2a}{R^2T^3} = 0\,; \quad -bRT + 2a = 0\,; \quad T = \frac{2a}{bR}$$

El valor de la pendiente máxima puede hallarse fácilmente sustituyendo el valor de la temperatura obtenido en (III-26), con lo cual se tiene que:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{R(2a/bR)}\left[b - \frac{a}{R(2a/bR)}\right] \qquad \text{máx}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{b^2}{4a}$$

IV

La estructura de los gases.

4-1. Calcular la velocidad cuadrática media, la velocidad promedio y la velocidad más probable de una molécula de oxígeno a 300°K y 500°K. Comparar con los valores para el hidrógeno.

Las velocidades cuadrática media, promedio y más probable, están dadas por las ecuaciones del texto de Castellan (4-17), (4-58) y (4-56) respectivamente,

$$C_{rcm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad \text{(IV-1)}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad \text{(IV-2)}$$

$$C_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \qquad \text{(IV-3)}$$

A 300°K tendremos:

$$C_{rcm} = \sqrt{\frac{3(8.3144 \times 10^7 \text{ ergs/°K mol})(300°\text{K})}{32 \text{ gr/mol}}}$$

$$C_{rcm} = 4.835 \times 10^4 \text{ cm/seg} = 483.5 \text{ mt/seg}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, C_{rcm} = 445.4 \text{ mt/seg}$$

$$C_{mp} = \sqrt{2/3}\; C_{rcm} = 394.7 \text{ mt/seg}$$

A 500°K tendremos:

$$C_{rcm} = \sqrt{\frac{3(8.3144 \times 10^7)(500)}{32}} = 624.3 \text{ mt/seg}$$

$$\bar{C} = 575.2 \text{ mt/seg}$$

$$C_{mp} = 509.74 \text{ mt/seg}$$

De las ecuaciones (IV-1), (IV-2) y (IV-3) podemos ver que para diferentes gases a una misma temperatura, la diferencia en sus velocidades se debe a sus diferentes pesos moleculares, por tanto,

si

$$C_{rcm}^{O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} \quad \text{y} \quad C_{rcm}^{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}}$$

dividiendo una entre otra encontramos que

$$C_{rcm}^{H_2} = C_{rcm}^{O_2}\sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} = C_{rcm}^{O_2}\sqrt{\frac{32}{2}}$$

por lo tanto,

$$C_{rcm}^{H_2} = 4C_{rcm}^{O_2}$$

e igualmente,

$$\bar{C}_{H_2} = 4\bar{C}_{O_2}$$

y

$$C_{mp}^{H_2} = 4C_{mp}^{O_2}$$

4-2. a) Comparar la velocidad promedio de una molécula de oxígeno con una molécula de tetracloruro de carbono.
b) Comparar sus energías cinéticas promedio.

---

a) Utilizando la ecuación (IV-2) tenemos que

$$\frac{\bar{C}_{O_2}}{\bar{C}_{CCl_4}} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}}}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{CCl_4}}}} = \sqrt{\frac{M_{CCl_4}}{M_{O_2}}}$$

$$\frac{\bar{C}_{O_2}}{\bar{C}_{CCl_4}} = \sqrt{\frac{153.6}{32}} = 2.19$$

b) La energía cinética promedio está dada por la ecuación (4-14) del texto de Castellan

$$E_k = \frac{3}{2} RT \qquad \text{(IV-4)}$$

como no depende del peso molecular será la misma para cualquier molécula a una cierta temperatura, por lo tanto,

$$E_k^{O_2} = E_k^{CCl_4}$$

4-3. a) Calcular la energía cinética de un mol de un gas a 300°K y 500°K en calorías.
b) Calcular la energía promedio en calorías y en ergs de una molécula a 300°K.

La energía cinética por mol de substancia está dada por la ecuación (IV-4), por lo tanto si multiplicamos por el número de moles tendremos la energía total, es decir,

$$E_k = \frac{3}{2} nRT$$

como $nR = Nk$ donde N es el número de moléculas tendremos

$$E_k = \frac{3}{2} NkT$$

y la energía cinética de una molécula será

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

Haciendo uso de estas relaciones tenemos:

a) A la temperatura de 300°K

$$E_k = \frac{3}{2} (1 \text{ mol})(1.9872 \text{ cal/mol°K})(300°\text{K})$$

$$E_k = 894.24 \text{ cal}$$

A la temperatura de 500°K

$$E_k = \frac{3}{2}(1.9872)(500)\ \text{cal} = 1490.4\ \text{cal}$$

b) Para una molécula a 300°K tendremos

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2}(1.38044 \times 10^{-16}\ \text{ergs/°K})(300°\text{K})$$

$$\bar{\epsilon}_k = 6.2 \times 10^{-14}\ \text{ergs} = 1.48 \times 10^{-21}\ \text{cal}$$

4-4. Supóngase que en un instante inicial cualquiera, todas las moléculas en un recipiente tienen la misma energía de translación, 2.0×10^{-14} ergs. Con el transcurso del tiempo el movimiento se hace caótico y las energías se distribuyen finalmente según Maxwell.

a) Calcular la temperatura final del sistema.

b) ¿Qué fracción de moléculas se encuentra al final en el intervalo de energías 1.98×10^{-14} y 2.02×10^{-14} ergs? (*Indicación*: como el rango de energías de la sección (b) es estrecho se puede aplicar la forma diferencial de la distribución de Maxwell.)

---

a) Suponiendo que no hay transferencia de energía a los alrededores, la energía se repartirá entre las moléculas, es decir, al chocar unas con otras, algunas ganarán energía y otras perderán, por lo que al final tendremos una distribución de velocidades que sigue la ley de distribución de Maxwell, pero como la energía total será la misma que al principio, la energía promedio será la que tenia inicialmente cada molécula. Así,

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}KT \quad \text{despejando } T, \text{ tenemos}$$

$$T = \frac{2\bar{\epsilon}}{3k} = \frac{2(2.0 \times 10^{-14}\ \text{ergs})}{3(1.38044 \times 10^{-16}\ \text{ergs/°K})} = 96.59°\text{K}$$

b) La forma diferencial de la distribución de Maxwell está dada por la ecuación (4-59) del texto de Castellan

$$\frac{dn_\epsilon}{N} = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{\epsilon/kT} d\epsilon \qquad \text{(IV-5)}$$

De acuerdo con la indicación del enunciado, podemos utilizar esta ecuación directamente tomando

$$d\epsilon = (2.02 \times 10^{-4} - 1.98 \times 10^{-4}) \text{ ergs}$$

Asi la fracción de moléculas en este intervalo de energías, será

$$\frac{dn_\epsilon}{N} = 2\pi\left[\frac{1}{\pi(1.38044 \times 10^{-16})(96.59)}\right]^{3/2}(1.98 \times 10^{-14})^{1/2}$$

$$\times\ e^{-1.98 \times 10^{-4}/(1.38044 \times 10^{-16} \times 96.59)}[2.02 \times 10^{-14} - 1.98 \times 10^{-14}]$$

$$= 9.32 \times 10^{-3}$$

4-5. ¿Qué fracción de moléculas tiene energías en el rango $\bar{\epsilon} - \frac{1}{2}kT$ a $\bar{\epsilon} + \frac{1}{2}kT$?

La fracción de moléculas con energías mayores a ϵ' está dada por la ecuación (4-63) del texto de Castellan

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\left(\frac{\epsilon'}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\bar{\epsilon}/kT} + \text{ferc}\left(\sqrt{\epsilon'/kT}\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

donde la función de error conjunto está definida en la ecuación (4-47).

Si calculamos la fracción de moléculas con energías mayores a $\bar{\epsilon} - 1/2\ kT$, y la restamos de la fracción de moléculas con energías mayores a $\bar{\epsilon} + 1/2\ kT$ obtenemos la fracción de moléculas en el intervalo requerido. Es decir,

$$\frac{N(\epsilon_1)}{N} - \frac{N(\epsilon_2)}{N} = \frac{N(\Delta\epsilon)}{N}$$

$$\epsilon_1 = \bar{\epsilon} - \tfrac{1}{2}kT = \tfrac{3}{2}kT - \tfrac{1}{2}kT = kT$$

$$\epsilon_2 = \bar{\epsilon} + \tfrac{1}{2}kT = \tfrac{3}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT = 2kT$$

Por lo tanto, utilizando la ecuación (IV-6) tenemos que

$$\frac{N(\epsilon_1)}{N} = 2\left(\frac{kT}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-kT/kT} + \text{ferc}\left(\sqrt{\frac{kT}{kT}}\right)$$

simplificando,

$$\frac{N(\epsilon_1)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \text{ferc}\ (1)$$

haciendo uso de la tabla (4-2) del texto de Castellan,

$$\frac{N(\epsilon_1)}{N} = 0.572$$

similarmente se encuentra que

$$\frac{N(\epsilon_2)}{N} = \frac{2^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-2} + fierc(\sqrt{2}) = 0.262$$

por lo tanto

$$\frac{N(\Delta \epsilon)}{N} = 0.572 - 0.262 = 0.310$$

4-6. Calcular la energía correspondiente al máximo de la curva de distribución de energía.

La curva de distribución de energía está dada por la ecuación (IV-5), el máximo corresponderá al punto en que la derivada valga cero. Por lo tanto,

$$\frac{d\left[\frac{Nd\epsilon}{d\epsilon}\right]}{d\epsilon} = \frac{d}{d\epsilon}\left[2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\right]$$

$$= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\left[\frac{1}{2}\epsilon^{-1/2} e^{-\epsilon/kT} - \frac{\epsilon}{kT}^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\right]$$

si

$$\frac{d}{d\epsilon}\left[\frac{dn_\epsilon}{N_i d\epsilon}\right] = 0 \quad \frac{1}{2}\cdot\epsilon^{-1/2} - \frac{\epsilon^{1/2}}{kT} = 0$$

y por lo tanto,

$$\epsilon = \frac{kT}{2}$$

4-7. ¿Qué fracción de moléculas tiene energías mayores que kT? ¿$2kT$? ¿$5kT$? ¿$10kT$?

Utilizando la ecuación (IV-5) tendremos para $\epsilon' = kT$

$$\frac{N(kT)}{N} = 2\left(\frac{kT}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-kT/kT} + \text{ferc}\left(\sqrt{\frac{kT}{kT}}\right)$$

simplificando obtenemos que

$$\frac{N(kT)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \text{ferc}\,(1) = 0.572$$

similarmente, para $\epsilon' = 2kT$

$$\frac{N(2kT)}{N} = \frac{2^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-2} + \text{ferc}(\sqrt{2}) = 0.262$$

para $\epsilon' = 5kT$

$$\frac{N(5kT)}{N} = \frac{(2)(5)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-5} + \text{ferc}(\sqrt{5}) = 0.0169$$

y finalmente, $\epsilon' = 10kT$

$$\frac{N(10kT)}{N} = \frac{(2)(10)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-10} + \text{ferc}(\sqrt{10}) = 1.62 \times 10^{-4}$$

4-8. La teoría cinética fue criticada una vez por el hecho de que podía incluso aplicarse a las papas. Calcular la velocidad térmica promedio a 25°C de una papa con 100 g de peso. Suponiendo que el campo gravitatorio se anulara qué tiempo le tomaría a la papa desplazarse 1 cm? (Después de resolver el problema, compare el resultado con el problema 2-19).

La velocidad térmica promedio es la velocidad cuadrática media,

$$V_{rcm} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

ya que $R/M = k/m$. Así, a 25°C tendremos

$$V_{rcm} = \sqrt{\frac{8(1.38044 \times 10^{-16})(298.15)}{\pi(100)}} \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = 3.24 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

El tiempo que tarda en recorrer 1 cm, lo podemos obtener a partir de la relación:

$$t = \frac{x}{V_{rcm}} = \frac{1 \text{ cm}}{3.24 \times 10^{-8} \text{ cm/seg}} = 3.086 \times 10^{7} \text{ seg}$$

$$t = 358 \text{ días.}$$

Comparando este resultado con el del problema (2-19) vemos que al anular el campo gravitatorio, las papas pueden desplazarse una distancia observable en un periodo razonable. Mientras que si el campo gravitatorio no se anula, la distancia que se desplazan en un período de tiempo razonable, no es observable.

4-9. La cantidad $(c - \bar{c})^2 = c^2 - 2c\bar{c} + \bar{c}^2$ es el cuadrado de la desviación de la velocidad de una molécula del valor promedio. Calcular el valor promedio de esta cantidad empleando la distribución de Maxwell, tomar luego la raíz cuadrada del resultado para obtener la raíz de la desviación cuadrática media de la distribución. Nótese la forma de dependencia de esta última cantidad con respecto a la temperatura y a la masa de la molécula.

El valor promedio de cualquier cantidad que depende de la velocidad, lo podemos calcular a partir de la ley de distribución de Maxwell, utilizando la ecuación (4-57) del texto de Castellan

$$\bar{g} = \frac{\int_0^\infty g(c) dn_c}{N} \qquad \text{(IV-7)}$$

Nos piden calcualr el valor promedio de $(c - \bar{c})^2$, donde $\bar{c}$ es una constante calculada previamente por medio de la ecuación (IV-7), así, utilizando la ecuación (IV-7), tenemos que

$$\overline{(c - \bar{c})_2} = \frac{\int_0^\infty (c - \bar{c})^2 dn_c}{N}$$

desarrollando el binomio al cuadrado,

$$\overline{(c - \bar{c})^2} = \frac{\int_0^\infty c^2 dn_c}{N} - 2\bar{c} \frac{\int_0^\infty c dn_c}{N} + (\bar{c})^2 \frac{\int_0^\infty dn_c}{N}$$

utilizando las relaciones

$$c^2_{rms} = \frac{\int_0^\infty c^2 dn_c}{N} = \frac{3kT}{m}$$

$$\bar{c} = \frac{\int_o^\infty c\, dn}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

y

$$\frac{\int_o^\infty dn_c}{N} = 1$$

tenemos que la desviación cuadrática media, será

$$\overline{(c - \bar{c})^2} = \frac{3kT}{m} - 2 \left(\frac{8kT}{\sqrt{\pi m}}\right)^2 + \frac{8kT}{\pi m} = (3 - 8/\pi)\frac{kT}{kT}$$

y por lo tanto la raíz cuadrada de ésta será,

$$[\overline{(c - \bar{c})}]^{1/2} = (3 - 8/\pi)^{1/2}(kT/m)^{1/2}$$

4-10. La cantidad $(\epsilon - \bar{\epsilon})^2 = \epsilon_2 - 2\epsilon\bar{\epsilon} + \bar{\epsilon}^2$ es el cuadrado de la desviación de la energía de la molécula de la energía promedio. Calcular el valor promedio de esta cantidad aplicando la distribución de Maxwell. La raíz cuadrada de esta cantidad es la raíz de la desviación cuadrática media de la distribución de Maxwell. Nótese su dependencia de la temperatura y de la masa de la molécula.

La ecuación para calcular el valor promedio de una cantidad que depende de la energía, es similar a la ecuación (IV-7).

$$\bar{g}(\epsilon) = \frac{\int_o^\infty g(\epsilon)\, dn_\epsilon}{N} \qquad \text{(IV-8)}$$

como puede verse, en este caso necesitamos utilizar la ley de la distribución de energías, ecuación (IV-5).
Primero calculemos $\bar{\epsilon}^n$, en donde n es un número entero,

$$\bar{\epsilon}^n = \frac{\int_o^\infty \epsilon^n\, dn_\epsilon}{N} = \int_o^\infty \epsilon^n\, 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}\, e^{-\epsilon/kT}\, d\epsilon$$

integrando se obtiene que

$$\bar{\epsilon}^n = \frac{[2(n+1)]!}{(n+1)!} \frac{1}{2^{2n+1}} (kT)^n$$

por lo tanto

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \qquad \text{y} \qquad \bar{\epsilon^2} = \frac{15}{4}(kT)^2$$

De esta forma tendremos,

$$\overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = \frac{\int_0^\infty (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 dn_\epsilon}{N} = \frac{\int_0^\infty \epsilon^2 dn_\epsilon}{N} - 2\bar{\epsilon}\frac{\int_0^\infty \epsilon dn_\epsilon}{N} + \bar{\epsilon}^2\frac{\int_0^\infty dn_\epsilon}{N}$$

$$= \bar{\epsilon}^2 - 2(\bar{\epsilon})^2 + (\bar{\epsilon})^2 = \bar{\epsilon}^2 - (\bar{\epsilon})^2$$

$$= \frac{15}{4}(kT)^2 - \frac{9}{4}(kT)^2 = \frac{6}{4}(kT)^2$$

y

$$\overline{[(\epsilon - \bar{\epsilon})^2]}^{1/2} = \frac{6^{1/2}}{2}k$$

4-11. La velocidad de escape de la superficie de un planeta está dada por $v_e = \sqrt{2gR}$. En la tierra la aceleración gravitatoria es $g = 980$ cm/seg^2, el radio de la tierra es $R = 6.37 \times 10^8$ cm.

A 300°K, ¿qué fracción de:

a) moléculas de hidrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

b) moléculas de nitrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

En la luna, $g = 167$ cm/seg^2, $R = 1.74 \times 10^8$ cm. Suponiendo una temperatura de 300°K, ¿qué fracción de:

c) moléculas de hidrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

d) moléculas de nitrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

Para calcualr la fracción de moléculas que tiene una velocidad mayor que c′, seguimos un procedimiento análogo al caso de energías, es decir, utilizando la ley de distribución de velocidades de Maxwell,

$$\frac{N(c')}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{c'}^\infty c^2 e^{-mc^2/2kT}dc$$

La integral se puede resolver haciendo el cambio de variable

$$\frac{mc^2}{2kT} = x^2$$

de esta forma obtenemos que

$$\frac{N(c')}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x'}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx$$

integrando, encontramos que

$$\frac{N(2c')}{N} = \frac{2x'}{\sqrt{\pi}} e^{-x'^2} + 1 - \text{fer}\ (x')$$

donde

$$x' = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} c'$$

Como nos piden la fracción de moléculas con velocidad mayor que la velocidad de escape, tendremos que en la tierra,

$$c' = \sqrt{2gR} = \sqrt{2(980)(6.37 \times 10^8)}\ \text{cm/seg}$$

$c' = 1.117 \times 10^6$ cm/seg

A la temperatura de 300°K,

a)

$$x'_{H_2} = \left[\frac{(2)(1.00797)}{(6.023 \times 10^{23})(2)(1.38062 \times 10^{-16})(300)}\right]^{1/2} (1.117 \times 10^6)$$

$$x'_{H_2} = 7.1$$

así, la fracción de moléculas con velocidad mayor que la de escape será

$$\frac{N(c')}{N} = \frac{2(7.1)}{\sqrt{\pi}} e^{-(7.1)^2} + 1 - \text{fer}(7.1)$$

el término $1 - \text{fer}\ (7.1) = 0$ y,

$$\frac{N(c')}{N} = 1.026 \times 10^{-21}$$

b)

$$x'_{N_2} = \left[\frac{(2)(14.0067)}{(6.023 \times 10^{23})(2)(1.38062 \times 10^{-16})(300)}\right]^{1/2} (1.11_7 \times 10^6)$$

$$x'_{N_2} = 26.467$$

$$\frac{N(c')}{N} = \frac{2(26.467)e^{-(26.467)^2}}{\sqrt{\pi}} = 1.78 \times 10^{-303}$$

En la luna

$$c' = \sqrt{2(167)(1.74 \times 10^{8})} = 2.41 \times 10^{5} \text{ cm/seg}$$

c) $$x'_{H_2} = \left[\frac{(2)(1.00797)}{(6.023 \times 10^{23}(2)(1.38062 \times 10^{-16})(300)}\right]^{1/2}(2.41 \times 10^{5})$$

$$x'_{H_2} = 1.5319$$

$$\frac{N(c')}{N} = \frac{2(1.5319)e^{-(1.5319)^2}}{\sqrt{\pi}} + 1 - \text{fer}\,(1.5319)$$

en este caso no podemos despreciar el término $1 - \text{fer}(1.5319)$

$$\frac{N(c')}{N} = 0.198$$

d)

$$x' = \left[\frac{(2)(14.0067)}{(6.023 \times 10^{23})(2)(1.38062 \times 10^{-16})(300)}\right]^{1/2}(2.41 \times 10^{5})$$

$$x' = 5.7109$$

$$\frac{N(c')}{N} = \frac{(2)(5.7109)}{\sqrt{\pi}} e^{-(5.7109)^2} + 1 - \text{fer}(5.7109)$$

$$\frac{N(c')}{N} = 4.41 \times 10^{-14}$$

4-12. ¿Qué fracción de moléculas de $CL_2(\Theta = 800°K)$ se encuentran en estado de excitación vibratoria a 300°K?, ¿a 500°K?, ¿700°K?

Los niveles de energía vibratorios están dados por la ecuación (4-79) del texto de Castellan

$$\epsilon_s = (s + \tfrac{1}{2})h\nu \qquad s = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(IV-9)}$$

y en la fracción de moléculas que se encuentran en el estado s es,

$$\frac{n_s}{N} = \frac{e^{-\epsilon_s/kT}}{Q} = \frac{e^{-(s+1/2)h\nu/kT}}{Q}$$

donde

$$Q = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/2kT}}$$

por lo tanto

$$\frac{n_s}{N} = e^{-sh\nu/kT}(1 - e^{h\nu/kT})$$

Que la molécula se encuentre en estado de excitación vibratoria significa que $s > 0$, por lo tanto, si sumamos todas las fracciones de moléculas que se encuentran en los estados $s = 1, 2, \ldots$ obtendremos la fracción de moléculas que se encuentran en estado de excitación vibratoria, es decir,

$$\frac{n_{ex}}{N} = \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sh\nu/kT}(1 - e^{h\nu/kT})$$

por lo tanto,

$$\frac{n_{ex}}{N} = \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} - 1\right)\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)$$

Simplificando tenemos que

$$\frac{n_{ex}}{N} = e^{-h\nu/kT} = e^{\Theta/T}$$

donde Θ se define como $h\nu/k$.

Asi, a 300°K tendremos

$$\frac{n_{ex}}{N} = e^{-810/300} = 0.0672$$

a 500°K,

$$\frac{n_{ex}}{N} = e^{-810/500} = 0.198$$

y a 700°K

$$\frac{n_{ex}}{N} = e^{-810/700} = 0.314$$

Lo que es muy lógico, pues a medida que aumentamos la temperatura, aumenta la población de los niveles excitados.

4-13. La temperatura vibratoria característica del cloro es 810°K. Calcular la capacidad calórica del mismo a 298°K, a 500°K, y a 700°K.

La capacidad calórica de una molécula diatómica, está dada por la relación

$$\frac{\bar{C}v}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}$$

donde Θ es la temperatura vibratoria característica. A la temperatura de 298°K, $\Theta/T = 2.718$

$$\frac{\bar{C}v}{R} = \frac{5}{2} + (2.718)^2 \frac{e^{2.718}}{(e^{2.718} - 1)^2}$$

y por lo tanto

$$\frac{\bar{C}v}{R} = 3.059$$

A la temperatura de 500°K,

$$\frac{\bar{C}v}{R} = 3.307$$

y a la temperatura de 700°K,

$$\frac{\bar{C}v}{R} = 3.395$$

4-14. Las frecuencias vibratorias en el CO_2 son 7.002×10^{13}, 3.939×10^{13}, 1.988×10^{13} y 1.988×10^{13} seg^{-1}. Calcular las temperaturas características correspondientes y la contribución de cada una de ellas a la capacidad calórica a 298°K.

La temperatura característica se define como,

$$\Theta_n = \frac{h\nu_n}{k}$$

por lo tanto, en el caso de CO_2 tendremos,

$$\Theta_1 = \frac{h\nu_1}{k} = \frac{(6.6262 \times 10^{-27})(7.002 \times 10^{13})}{1.38062 \times 10^{-16}}\,°K = 3362°K$$

$$\Theta_2 = \frac{h\nu_2}{k} = \frac{h(3.939 \times 10^{13})}{k} = 1891°K$$

$$\Theta_3 = \frac{h\nu_3}{k} = \frac{h(1.988 \times 10^{13})}{k} = 954.4°K$$

La contribución a la capacidad calórica está dada por la ecuación (4-88) del texto de Castellan

$$\left[\frac{\bar{C}v(vib)}{R}\right]_n = \left(\frac{\Theta_n}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_n/T}}{(e^{\Theta_n/T} - 1)^2} \qquad \text{(IV-10)}$$

Por lo tanto, a la temperatura de 298°K tenemos para $\Theta_1 = 3362°K$,

$$\left[\frac{\bar{C}v(vib)}{R}\right]_1 = \left(\frac{3362}{298}\right)^2 \frac{e^{3362/298}}{(e^{3362/298} - 1)^2} = 1.6 \times 10^{-3}$$

para $\Theta_2 = 1891°K$,

$$\left[\frac{\bar{C}v(vib)}{R}\right]_2 = 0.0735$$

y para $\Theta_3 = 954.4°K$

$$\left[\frac{\bar{C}v(vib)}{R}\right] = 0.453$$

4-15. La capacidad calórica del F_2 a 298°K es $\bar{C}_v/R = 2.78$. Calcular la frecuencia vibratoria característica.

La capacidad calórica de una molécula diatómica está dada por la relación

$$\frac{\bar{C}v}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}$$

donde $\Theta = h\nu/k$ siendo ν la frecuencia característica. Por lo tanto, si conocemos Θ podemos calcular ν. Sin embargo, no podemos despejar Θ de la ecuación por lo que hacemos la gráfica de

$$\frac{C_v}{R} - \frac{5}{2} \text{ contra } \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}$$

y buscamos el valor de Θ para el que son iguales. Así se obtiene que $\Theta \sim 1248°K$ de donde,

$$\nu = \frac{(1.38064 \times 10^{-16})(1248)}{6.67 \times 10^{-27}} = 2.58 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$$

4-16. ¿Cuál es la contribución a $\bar{C}_v(vib)/R$ cuando $T = 0.1\Theta$, 0.2Θ, 0.5Θ, Θ, 1.5Θ?

La contribución vibracional a la capacidad calórica está dada por la ecuación (IV-10), por lo tanto, para $T = 0.1\ \Theta$

$$\frac{\bar{C}_v(vib)}{R} = \left(\frac{\Theta}{0.1\Theta}\right)^2 \frac{e^{-\Theta/0.1\Theta}}{(e^{\Theta/0.1\Theta} - 1)^2} = \left(\frac{1}{0.1}\right)^2 \frac{e^{-1/0.1}}{(e^{-1/0.1} - 1)^2} = 4.54 \times 10^{-3}$$

en forma similar, para $T = 0.2\ \Theta$

$$\frac{\bar{C}v(vib)}{R} = (5)_2 \frac{e^{-5}}{(e^{-5} - 1)^2} = 0.1707$$

para $T = 0.5\Theta$

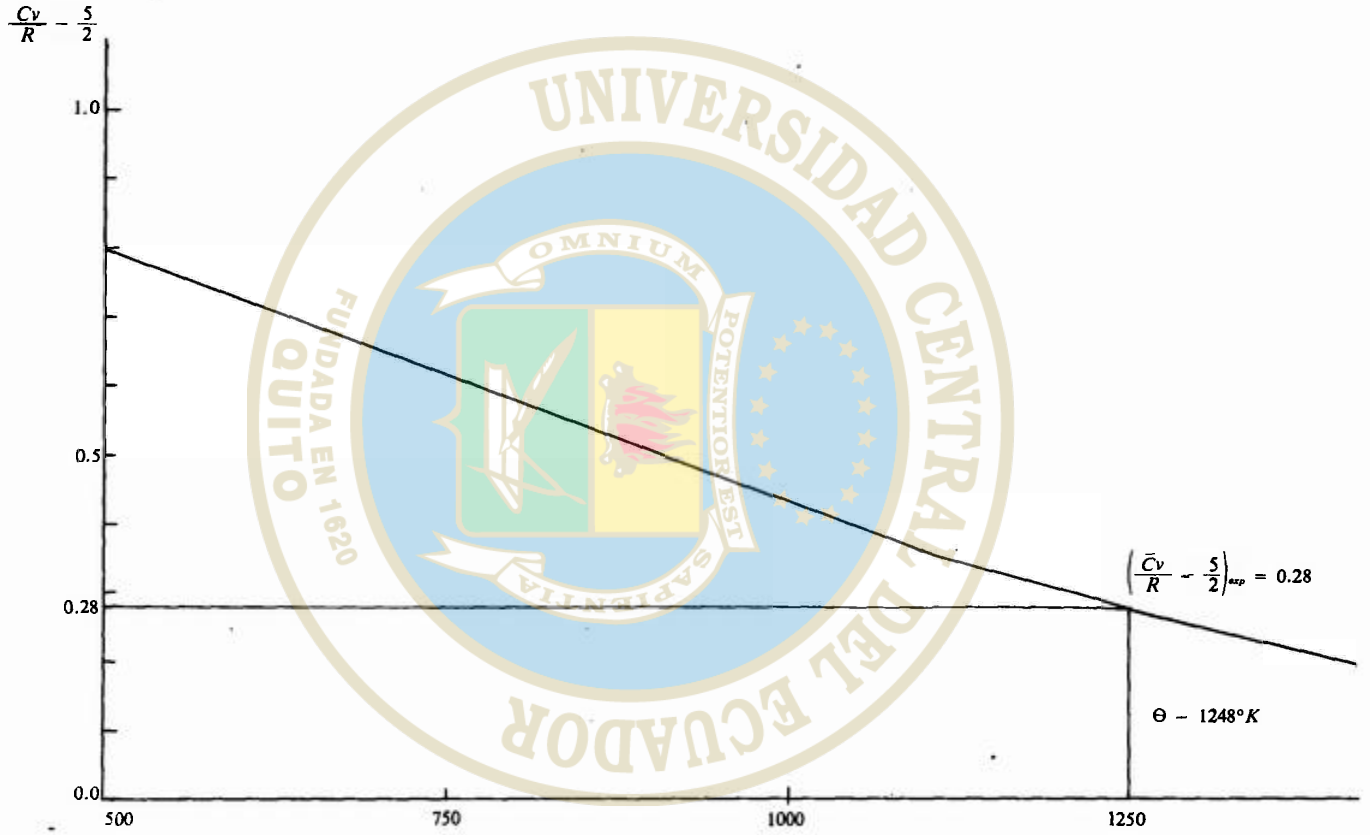
$$\frac{\bar{C}_v(vib)}{R} = (2)_2 \frac{e^{-2}}{(e^{-2} - 1)^2} = 0.724$$

para $T = \Theta$

$$\frac{\bar{C}v(vib)}{R} = (1)^2 \frac{e^{-1}}{(e^{-1} - 1)^2} = 0.9206$$

y para $T = 1.5\Theta$

$$\frac{\bar{C}v(vib)}{R} = (0.666)^2 \frac{e^{-0.666}}{(e^{-0.666} - 1)^2} = 0.9638$$


$\frac{Cv}{R} - \frac{5}{2}$
1.0
0.5
0.28
0.0
500
750
1000
1250
$\left(\frac{\bar{C}v}{R} - \frac{5}{2}\right)_{exp} = 0.28$
$\Theta = 1248°K$

4-17. La molécula de agua tiene tres frecuencias vibratorias: 11.27×10^{13} seg^{-1}, 10.94×10^{13} seg^{-1}, 4.767×10^{13} seg^{-1}. ¿Cuál de estos contribuye significativamente a la capacidad calórica vibratoria a una temperatura de 298°K ¿Cuál es la capacidad calórica total a 298°K?

Si recordamos que

$$\Theta = \frac{h\nu}{k}, \qquad \nu = \frac{k\Theta}{h}$$

y que la contribución vibracional a la capacidad calórica está dadas por la función,

$$\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{+\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}$$

vemos que ésta disminuye a medida que Θ crece, por lo tanto la de menor Θ será la que más contribuya. A su vez la de menor Θ será la de menor ν, o sea 4.767×10^{13}, para ésta,

$$\Theta = \frac{(6.67 \times 10^{-27})(4.767 \times 10^{13})}{(1.38062 \times 10^{-16})} = 2303.015\,°\text{K}$$

y para este valor de Θ se obtiene que

$$\frac{\bar{C}v\ (vib)}{R} = 0.03$$

Como la capacidad calórica está dada por la relación

$$\frac{\bar{C}v}{R} = 3.0 + \left(\frac{\Theta_1}{T}\right)\frac{e^{\Theta_1/T}}{(e^{\Theta_1/T} - 1)^2} + \left(\frac{\Theta_2}{T}\right)\frac{e^{\Theta_2/T}}{(e^{\Theta_2/T} - 1)^2} + \left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\frac{e^{\Theta_3/T}}{(e^{\Theta_3/T} - 1)^2}$$

Despreciando los dos últimos términos tenemos que

$$\bar{C}v = (3.0 + 0.03)R = (3.03)(1.9872\ \text{cal/mol°K})$$

$$\bar{C}v = 6.028\ \text{cal/mol°K}$$

V

Algunas propiedades de los líquidos y sólidos

5-1. A 25°C, se llena completamente con agua un recipiente rígido y sellado. Si la temperatura se aumenta 10 grados ¿qué presión se producirá en el recipiente?. Para el agua $\alpha = 2{,}07 \times 10^{-4}$ grad^{-1}; $\beta = 4{,}50 \times 10^{-5}$ atm^{-1}.

Haremos uso de la ecuación (5-6) del texto de Castellan:

$$V = V_o^o(1 + \alpha t)[1 - \beta(p - 1)] \qquad \text{(V-1)}$$

A 25°C, al llenar el recipiente, la presión es 1 atm, así que (V-1) toma el valor

$$V_{25} = V_o^o(1 + 298.15\ \alpha)$$

Cuando la temperatura aumenta 10 grados, tenemos

$$V_{35} = V_o^o(1 + 308.15\ \alpha)[1 - \beta(p - 1)]$$

Ya que el recipiente es rígido, los volúmenes a ambas temperaturas deben ser iguales, así que

$$1 + 298.15\alpha = (1 + 308.15\alpha)[1 - \beta(p - 1)]$$

de donde podemos despejar a la presión, p, como

$$p = \frac{1}{\beta}\left\{1 + \beta - \frac{1 + 298.15\alpha}{1 + 308.15\alpha}\right\}$$

Substituyendo los valores de α y β dados en el enunciado, obtenemos el resultado

$$p = 44.24 \text{ atm}$$

5-2. El coeficiente de expansión lineal está definido por $a = (1/l)(\partial\, l/\partial t)$. Si a es muy pequeño y tiene el mismo valor en cualquier dirección para un sólido, demostrar que el coeficiente de expansión del volúmen, α, es aproximadamente igual a $3a$.

Para empezar, imaginemos que el sólido tiene forma cúbica, con lado l. En ese caso tenemos

$$V = l^3 \tag{V-2}$$

Derivando esta expresión respecto a la temperatura, t,

$$\frac{dV}{dt} = 3l^2 \frac{dl}{dt} \tag{V-3}$$

El cociente de (V-3) en (V-2) resulta ser

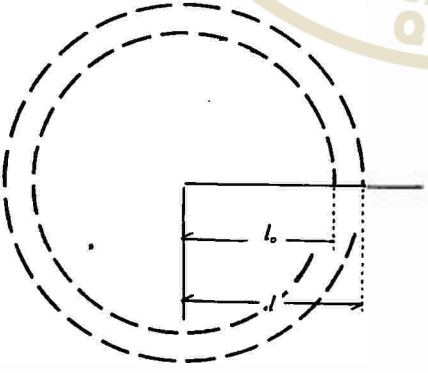
$$\frac{1}{V}\frac{dt}{dt} = \frac{3}{l}\frac{dl}{dt}$$

y empleando, finalmente, las definiciones para a y α, obtenemos

$$\alpha = 3a$$

Por supuesto, la anterior no ha sido una demostración general para todo sólido. Imaginemos, en el interior de cualquier sólido, una esfera de radio l_o. Ya que en cualquier dirección el sólido se expandirá linealmente según la ecuación

$$l = l_o(1 + at) \tag{V-4}$$



dicha esfera aumentará su radio hasta el valor l, como se muestra en la figura, al aumentar la temperatura. Pero como a es pequeño, el aumento del volúmen de la esfera podrá aproximarse como el área de la misma por el espesor de la capa esférica, o sea

$$\Delta V \cong 4\pi l_o^2(l - l_o) \tag{V-5}$$

Podemos ahora substituir la ecuación (V-4) en la (V-5) para obtener

$$V - V_o \cong 4\pi\, l_o^2\,[l_o(1 + at) - l_o]$$

Rearreglando esta ecuación tenemos

$$V - V_o \cong 4\pi l_o^3 at$$

Pero como $V_o = (4/3)\pi l_o^3$, podemos escribir

$$V \cong V_o(1 + 3at)$$

Y como, a partir de la definición de α, puede obtenerse la expresión (desarrollada en la sección 5-2 del texto de Castellan)

$$V = V_o(1 + \alpha t)$$

la comparación de estas últimas ecuaciones conduce a que

$$\alpha \cong 3a$$

5-3. El término de corrección para la presión en la ecuación de Van der Walls, $(a/\bar{V}^2)$, tiene las dimensiones de energía molar por litro. Supóngase que la energía por mol del fluido de Van der Walls tiene la forma $E = f(T) - a/\bar{V}$. A una temperatura dada, encontrar la diferencia entre la energía del agua en estado gaseoso y en estado líquido, suponiendo que $\bar{V}_{gas} = 24$ litros/mol y $\bar{V}_{liq} = 18$ cm³/mol. Para el agua, a = 5.72 litros² atm mol⁻². Convertir esta diferencia en calorías y comparar con el calor de vaporización, 9820 cal/mol.

Las energías del agua líquida y gaseosa a una temperatura fija, T_o, serían:

$$E_{gas} = f(T_o) - a/\bar{V}_{gas} \qquad \text{(V-6)}$$

$$E_{liq} = f(T_o) - a/\bar{V}_{liq} \qquad \text{(V-7)}$$

Tomando la diferencia (V-6) menos (V-7), obtenemos

$$\Delta E = a\left\{\frac{1}{\bar{V}_{liq}} - \frac{1}{\bar{V}_{gas}}\right\}$$

Substituyendo los datos en esta última expresión, tenemos

$$E = 5.72\ \frac{\text{lt}^2\text{atm}}{\text{mol}^2}\left\{\frac{1}{.018\frac{\text{lt}}{\text{mol}}} - \frac{1}{24\frac{\text{lt}}{\text{mol}}}\right\} = 317.54\ \frac{\text{atm lt}}{\text{mol}}$$

Empleando el factor de transformación adecuado, expresamos el resultado anterior en calorías

$$E = 317.54 \frac{\text{atm lt}}{\text{mol}} \left(24.217 \frac{\text{cal}}{\text{atm lt}}\right) = 7690 \text{ cal/mol}$$

Vemos que el resultado obtenido es un 21% inferior al calor de vaporización experimental.

5-4. El calor de vaporización del agua es de 9820 cal/mol. La temperatura de ebullición normal (a 1 atm) es 100°C. Calcular el valor de la constante p_∞ en la ecuación (5-7) y la presión de vapor de agua a 25°C.

La ecuación (5-7) del texto de Castellan es:

$$p = p_\infty e^{-Q_{vap}/RT} \qquad \text{(V-8)}$$

Despejando la constante p_∞

$$p_\infty = p\, e^{Q_{vap}/RT} \qquad \text{(V-9)}$$

Podemos sustituir ahora los valores conocidos para $p = 1$ atm, que son

$$p_\infty = (1 \text{ atm})\, e^{9820/1.987(373.15)} = 5.649 \times 10^5 \text{ atm}$$

Para obtener la presión de vapor a 25°C, volveremos a emplear (V-8) con el valor obtenido para p_∞

$$p_{25} = 5.649 \times 10^5 \text{ atm}\; e^{-9820/1.987(298.15)} = 0.0357 \text{ atm}$$

$$p_{25} = 27.2 \text{ mmHg}$$

5-5. La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor en el equilibrio, p, con la temperatura T. Esto significa que el líquido ebulle a la temperatura T si está sometido a la presión p. Emplee este criterio junto con la distribución de Boltzmann para deducir una relación entre la temperatura de ebullición de un líquido T, la temperatura de ebullición a una atmósfera de presión, T_o, y la altura sobre el nivel del mar, z. Supóngase que la presión al nivel del mar es $p_o = 1$ atm. La temperatura de la atmósfera es T_a. Si la atmosfera está a 27°C, calcular la temperatura de ebullición del agua a 2 km

sobre el nivel del mar. $Q_{vap} = 9820$ cal/mol; $T_o = 373°K$. (¡Cuidado con las unidades!)

De acuerdo con la ley de Boltzmann, la presión atmosférica decae exponencialmente, según la ecuación (2-46) del texto de Castellan, la que escribiremos como

$$p_a = p_o \exp(-M_{aire} g z / R_1 T_a) \qquad \text{(V-10)}$$

Para $z = 0$ (nivel del mar), la presión sería $p_o = 1$ atm,

En la ecuación (V-10) emplearemos las unidades del sistema CGS, o sea

$$g = 980.65 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$R_1 = 8.3144 \times 10^7 \text{ erg/mol °K}$$

z en centímetros y

$$M_{aire} = 28.9 \text{ g/mol}$$

Al reemplazar $p_o = 1$ atm, el resultado, p_a, de (V-10) se obtendrá en atmósferas, pues todo el factor dentro de la exponencial es adimensional en las unidades empleadas.

Por otra parte, la ecuación de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor de un líquido indica

$$p_v = p_\infty \exp(-Q_{vap}/R_2 T) \qquad \text{(V-11)}$$

donde, de acuerdo a la ecuación (V-9) del problema anterior

$$p_\infty = \exp(Q_{vap}/R_2 T_b) \text{ atm} \qquad \text{(V-12)}$$

Hemos subindizado ahora a la constante de los gases como R_2 ya que, en general, los calores de vaporización se dan en cal/mol, así que

$$R_2 = 1.987 \ \frac{\text{cal}}{°\text{K mol}}$$

Substituyendo la ecuación (V-12) en la (V-11) tenemos

$$p_v = \exp\left\{\frac{Q_{vap}}{R_2}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right]\right\} \qquad \text{(V-13)}$$

En el momento en que la altura, z, sea tal que la presión atmosférica p_a coincida con la presión de vapor p_v, existirá el equilibrio entre el agua líquida y gaseosa. La temperatura T que satisfaga en ese momento la ecuación (V-13) será la tempe-

ratura de ebullición a la altura z. Entonces, igualando las ecuaciones (V-10) y (V-13), con $p_o = 1$ atm, se alcanza

$$\frac{M_{aire}\, g\, z}{R_1 T_a} = \frac{Q_{vap}}{R_2}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right]$$

Recordemos que las cantidades en el lado izquierdo deben darse en el sistema CGS, mientras que para aquellas del lado derecho se emplearán calorías como unidad de energía.

Despejando, finalmente, $1/T$ obtenemos

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_b} + \frac{M_{aire}\, g\, z}{T_a Q_{vap}}\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \qquad \text{(V-14)}$$

que es la relación deseada. El factor (R_2/R_1) puede entenderse como aquel que transforma Q_{vap} de calorías a erg, o bien, a $M_{aire}\, gz$ de ergs a calorías.

Para $T_a = 27°C = 300°K$, $z = 2$ km $= 2 \times 10^5$ cm tenemos

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{373} + \frac{28.9(980.65)(2 \times 10^5)}{300(9820)}\left(\frac{1.987}{8.3144 \times 10^7}\right)$$

$$= 268.1 \times 10^{-5} + 4.6 \times 10^{-5} = 272.7 \times 10^{-5}\,°K^{-1}$$

Invirtiendo,

$$T = 366.7°K = 93.7°C$$

5-6 Si $\alpha = (1/V)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, demostrar que $\alpha = -(1/\varrho)\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p$ donde ϱ es la densidad.

La relación de definición para la densidad es

$$\varrho = w/V$$

o bien, despejando el volumen,

$$V = w/\varrho \qquad \text{(V-15)}$$

Derivando esta última expresión respecto a la temperatura a presión constante,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = w\,\frac{\partial(1/\varrho)}{\partial \varrho}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p = -\frac{w}{\varrho^2}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(V-16)}$$

Substituyendo (V-15) y (V-16) en la definición de α, tenemos

$$\alpha = \varrho\left[-\frac{1}{\varrho^2}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p\right] = -\left(\frac{1}{\varrho}\right)\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p$$

como deseaba demostrarse.

5-7. Demostrar que $(d\varrho/\varrho) = -\alpha dT + \beta dp$ donde ϱ es la densidad, $\varrho = w/V$, donde la masa, w, es constante y V es el volumen.

De acuerdo a un conocido resultado del cálculo, la diferencial total de una función (V, en este caso) que depende de dos variables (p y T), es

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{(V-17)}$$

A partir de las definiciones de α y β (ecuaciones 5-4 del texto de Castellan) podemos obtener

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V$$

Estas expresiones substituidas en (V-17) llevan a

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \beta dp \qquad \text{(V-18)}$$

Ahora bien, como

$$V = w/\varrho \qquad \text{(V-19)}$$

podemos obtener por diferenciación

$$dV = -\frac{w}{\varrho^2} d\varrho \qquad \text{(V-20)}$$

El cociente de (V-20) en (V-19) resulta

$$\frac{dV}{V} - = - \frac{d\varrho}{\varrho}$$

lo que substituido en (V-18) conduce al resultado esperado

$$\frac{d\varrho}{\varrho} = - \alpha dT + \beta dp$$

5-8. Como en la formación de segundas derivadas de una función de dos variables, no importa el orden de la diferenciación, tenemos $(\partial^2 V/\partial T \partial p) = (\partial^2 V/\partial p \partial T)$. Emplear esta relación para demostrar que $(\partial\alpha/\partial p)_T = -(\partial\beta/\partial T)_p$.

Con

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

evaluaremos $(\partial\alpha/\partial p)_T$ como un producto de dos factores

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(1/V)}{\partial V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}$$

$$= -\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}$$

lo que puede escribirse, a partir de las definiciones de α y β como

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \alpha\beta + \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} \qquad \text{(V-21)}$$

Por otra parte, a partir de $\beta = -1/V(\partial V/\partial p)_T$ podemos obtener $(\partial\beta/\partial T)_p$ por un procedimiento enteramente similar al anterior, hasta alcanzar

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p = -\alpha\beta - \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} \qquad \text{(V-22)}$$

Comparando (V-21) y (V-22), dada la igualdad entre las segundas derivadas parciales, es claro que

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p$$

5-9. Los siguientes datos de la presión de vapor son válidos para el cinc metálico en estado líquido

p(mm)	10	40	100	400
T(°C)	593	673	736	884

A partir de un gráfico apropiado de los datos, determinar el calor de vaporización del cinc y la temperatura de ebullición normal.

La presión de vapor (en atmósferas) depende de la temperatura de acuerdo a la relación (V-13), obtenida en la resolución del problema 5-5. Tomando logaritmo natural en dicha expresión, obtenemos

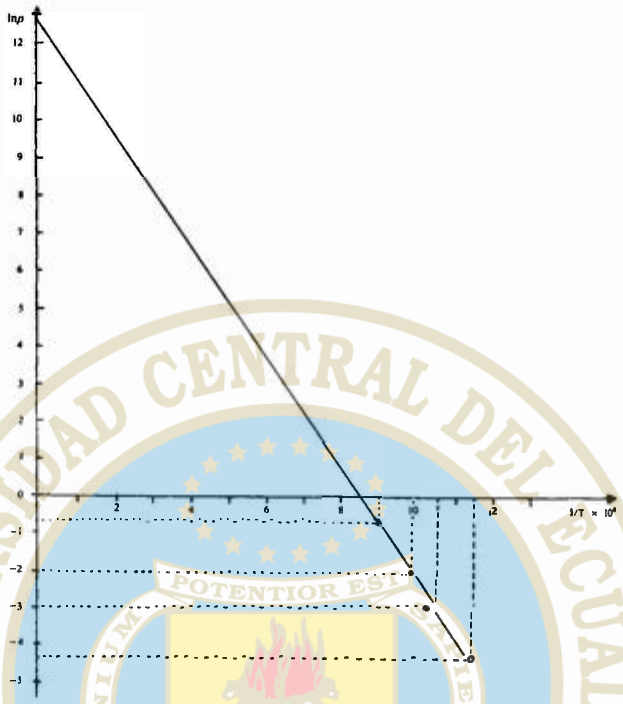
$$\ln p = \left(-\frac{Q_{vap}}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{Q_{vap}}{RT_b}\right) \qquad \text{(V-23)}$$

de donde es claro que una gráfica de $y = \ln p$ contra $x = 1/T$ es una recta, $y = bx + a$, con pendiente $b = -Q_{vap}/R$ y ordenada al origen $a = Q_{vap}/(RT_b)$. Para elaborar esta gráfica es útil obtener la tabla siguiente

p(mm)	p(atm)	$\ln p$	T(°C)	T(°K)	$1/T \times 10^4$(°K)$^{-1}$
10	.01316	—4.331	593	866	11.547
40	.05263	—2.944	673	946	10.571
100	.13158	—2.028	736	1009	9.911
400	.52632	—0.642	844	1117	8.953

El gráfico de $\ln p$ contra 1/T será útil para conocer la pendiente y ordenada al origen de la recta, de donde serán accesibles los valores de Q_{vap} y T_b.

Nos damos cuenta, al elaborar el gráfico, que los cuatro puntos no caen perfectamente en la línea recta, aunque sí están muy cercanos a ella. De cualquier manera, como se requiere obtener la ordenada al origen, se ha realizado una extrapolación que puede conducir a cierto error.



Del gráfico, la ordenada al origen resulta a = 12.6. La pendiente puede obtenerse mediante el cociente

$$b = (12.6\text{-}0)/(0\text{-}8.6 \times 10^{-4}) = -14650$$

que es la diferencia de ordenadas entre aquella de abcisas para los puntos del triángulo rectángulo formado en el primer cuadrante. De la relación entre pendiente y Q_{vap}, tenemos

$$Q_{vap} = -bR = -(-14650)(1.987) = 29110 \text{ cal/mol}$$

Despejando ahora T_b de su relación con la ordenada al origen, obtenemos

$$T_b = \frac{Q_{vap}}{Ra} = \frac{29110}{1.987(12.6)} = 1162.7°\text{K} = 889.7°\text{C}$$

Ahora bien, el posible error introducido al hacer la extrapolación puede minimizarse mediante el procedimiento llamado de regresión lineal. Este método permite obtener la pendiente y la ordenada al origen de la recta que más se acerca a un conjunto de puntos, siguiendo el criterio de minimizar la suma de errores cuadráticos. No nos detendremos aquí a desarrollar las bases de dicho procedi-

miento, sino simplemente a presentar los resultados. Según la regresión lineal, a y b deben obtenerse las fórmulas

$$b = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \tag{V-24}$$

$$a = \frac{1}{n}\left[\Sigma y + b\Sigma x\right] \tag{V-25}$$

En nuestro caso, el número de puntos, n es igual a 4, las y corresponden a los valores de ln$p$, las x a aquellos de 1/T.

Las sumas a las que se refieren las ecuaciones para a y b resultan, en nuestro caso,

$$\Sigma y = -9.945 \qquad \Sigma x = 4.098 \times 10^{-3}$$

$$\Sigma x^2 = 4.235 \times 10^{-6} \qquad (\Sigma xy) = -0.0107$$

El resultado de la regresión es, finalmente, $b = 14{,}196$ y $a = 12.058$, de los cuales obtenemos $Q_{vap} = 28{,}208$ cal/mol y $T_o = 1177.3°K = 904.3°C$. Puede observarse que el error introducido al alcanzar la solución gráfica fue aproximadamente, de un 3% para Q_{vap}.

5-10. De la definición general de α encontramos que $V = V_o \exp(\int_o^t \alpha dt)$. Si α tiene la forma $\alpha = \alpha_o + \alpha' t + (\alpha''/2)t^2$, donde α_o, α' y α'' son constantes, hallar la relación entre α_o, α' y α'' y las constantes a, b, c en la ecuación empírica $V = V_o(1 + at + bt^2 + ct^3)$.

Substituyendo $\alpha = \alpha_o + \alpha' t + (\alpha''/2)t^2$ en la expresión $V = V_o \exp(\int_o^t \alpha dt)$ tenemos

$$V = V_o \exp\left[\int_o^t (\alpha_o + \alpha' t + \frac{\alpha''}{2} t^2) dt\right]$$

Del resultado de la integral del polinomio se alcanza

$$V = V_o \exp\left(\alpha_o t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3\right) \tag{V-26}$$

Pero ya que

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

(V-26) puede desarrollarse como

$$V = V_o\left\{1 + \left(\alpha_o t + \frac{\alpha'}{2}t^2 + \frac{\alpha''}{6}t^3\right) + \frac{1}{2}\left(\alpha_o t + \frac{\alpha'}{2}t^2 + \frac{\alpha''}{6}t^3\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\alpha_o t + \frac{\alpha'}{2}t^2 + \frac{\alpha''}{6}t^3\right)^3 + \ldots\right\}$$

Despreciando en esta serie los términos con exponente de la temperatura mayor que tres, alcanzamos la ecuación siguiente

$$V = V_o\left\{1 + \alpha_o t + \frac{\alpha' + \alpha_o^2}{2}t^2 + \frac{1}{6}(\alpha'' + 3\alpha_o\alpha' + \alpha_o^3)t^3\right\}$$

Finalmente, por comparación con la ecuación empírica del enunciado, es claro que

$$a = \alpha_o, \quad b = \frac{\alpha' + \alpha_o^2}{2}, \quad c = \frac{1}{6}(\alpha'' + 3\alpha_o\alpha' + \alpha_o^3)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

VI

Leyes de la termodinámica; generalidades y la ley cero.

6-1. Un motor eléctrico necesita 1 kilovatio-hora para funcionar durante un período específico de tiempo. Durante este tiempo produce 3200 kilojoules de trabajo mecánico. ¿Cuánta energía, en calorías, se disipó por fricción y por el embobinado del motor?

La energía alimentada, $E_1 = 1$ K watt-hr debe ser igual a la suma de la energía producida $E_2 = 3200$ kJ más la disipada E_d.

$$E_1 = E_2 + E_d \tag{VI-1}$$

de donde

$$E_d = E_1 - E_2$$

Transformando E_1 y E_2 a las unidades apropiadas (calorías) tenemos

$$E_1 = 1 \text{ kwatt-hr} \left(\frac{1000 \text{ watt}}{1 \text{ kwatt}}\right)\left(\frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}}\right)\left(\frac{1 \text{ J}}{\text{watt-seg}}\right)\left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}}\right) =$$

$$= 860\,421 \text{ cal}$$

$$E_2 = 3200 \text{ kJ} \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right)\left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}}\right) = 764\,818 \text{ cal}$$

Así que, de acuerdo a (VI-1),

$$E_d = 860\,421 - 764\,818 = 95\,603 \text{ cal}$$

6-2. Un cojinete de masa 10 g. cae de una altura de 1 m. y alcanza el reposo. ¿Cuánta energía, expresada en calorías, se transforma en energía térmica?

La energía del cojinete al inicio es energía potencial, calculable de acuerdo a

$$E_i = mgh = 10 \text{ g } (980.665 \text{ cm/seg}^2)(100 \text{ cm}) = 980\,665 \text{ erg}$$

Esta energía potencial se convierte en energía cinética al ir cayendo el cuerpo, y finalmente, al alcanzar el reposo, se torna en energía térmica disipada en el suelo. Así, la energía final debe ser idéntica a la inicial,

$$E_f = 980\,665 \text{ erg} \left(\frac{1 \text{ J}}{10^7 \text{ erg}}\right)\left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}}\right) = 0.0234 \text{ cal}$$

6-3. Una bala de $m = 30$ g, sale por la boca de un cañón de un rifle con una velocidad de 900 m/seg. ¿Cuánta energía, expresada en calorías, debe disiparse para que la bala alcance el estado de reposo?

En este caso, la energía inicial es cinética

$$E_i = mv^2/2 = \frac{1}{2}(.030 \text{ kg})(900 \text{ m/seg}) = 12150 \text{ J}$$

y debe ser idéntica a la energía final. Expresando el resultado en calorías tenemos

$$E_f = 12150 \text{ J } \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}}\right) = 2904 \text{ cal}$$

6-4. Supóngase que utilizamos la presión de vapor al equilibrio del agua como propiedad termométrica para construir una escala de temperatura t'. En términos de la temperatura Celsius ordinaria, t, la presión de vapor es (aproximada hasta el mm)

t, °C	0	25	50	75	100
p, mm	5	24	93	289	760

Si las temperaturas fijas de hielo y vapor están separadas por 100° en la

escala t', ¿qué temperaturas t' corresponderán a $t = 0°, 25°, 50°, 75°, 100°$? Representar gráficamente t' contra t.

Emplearemos la ecuación (6-2) del texto de Castellan

$$t' = \frac{y - y_o}{y_{100} - y_o} \cdot 100 \qquad \text{(VI-2)}$$

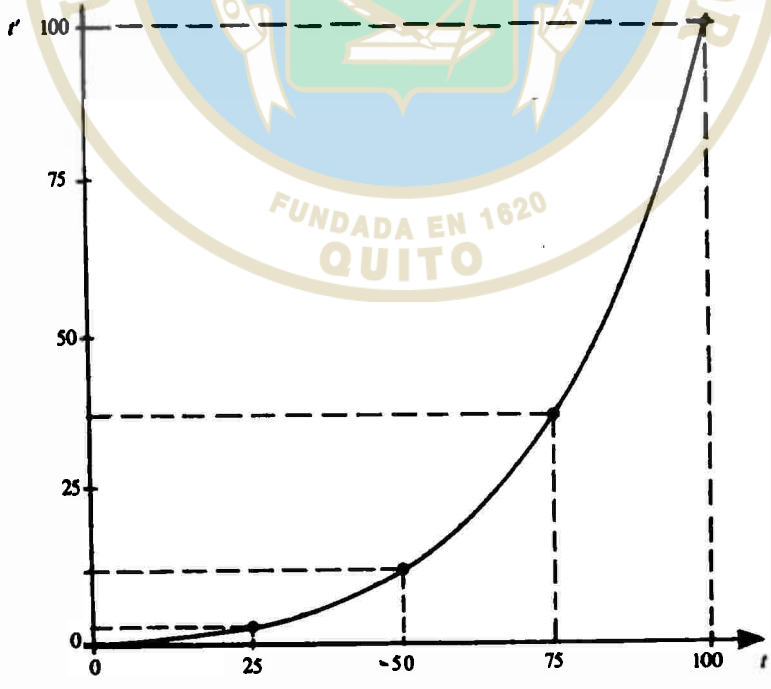
siendo y la propiedad termométrica (en este caso la presión de vapor, p). Ya que $y_o = 5$, $y_{100} = 760$, podemos substituir en (VI-2) para obtener

$$t' = \frac{y - 5}{755}(100) \qquad \text{(VI-3)}$$

Mediante (VI-3) obtenemos los siguientes resultados para las presiones de vapor dadas en el enunciado

y(mm)	t'
5	0
24	2.52
93	11.66
289	37.61
760	100

La gráfica de t contra t' resulta entonces



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

6-5. La longitud de una varilla metálica en términos de la temperatura Celsius ordinaria, t, está dada por $l = l_o(1 + at + bt^2)$ donde a y b son constantes. Una escala de temperatura, t', está definida con base en la varilla, tomando 100° entre la temperatura de hielo y la de vapor. ¿Cuál es la relación entre t y t'?

Haremos uso de la ecuación (VI-2), siendo ahora la propiedad termométrica la longitud l de la varilla.

$$t' = \frac{l - l_o}{l_{100} - l_o} \cdot 100$$

Substituyendo l, l_0 y l_{100} de acuerdo a

$$l = l_o(1 + at + bt^2)$$

tenemos

$$t' = \frac{l_o(1 + at + bt^2) - l_o}{l_o(1 + 100a + 10\,000b) - l_o} \cdot 100$$

Haciendo las cancelaciones obvias en numerador y denominador obtenemos

$$t' = \frac{at + bt^2}{a + 100b}$$

La fórmula anterior es correcta, pero mediante un poco de álgebra puede re-expresarse como

$$t' = t\left[1 + \frac{b(t - 100)}{a + 100b}\right]$$

la que da una idea más clara de la diferencia (segundo término entre paréntesis cuadrados) entre ambas escalas de temperatura.

6-6. Con base en la escala absoluta de temperatrua T, existen 273.15° entre la temperatura de hielo y el cero absoluto de temperatura. Supongamos que queremos definir una escala de temperatura, T', tal que la temperatura de

hielo y el cero absoluto estén separados por 300° ¿Cuál sería la temperatura de ebullición del agua en esta escala?

Para estas escalas sería válida la relación

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{300}{273.15} = 1.0983$$

Si $\Delta T = 373.15$ (diferencia entre el cero absoluto y el punto de ebullición del agua en la escala Kelvin), entonces

$$\Delta T' = 1.0983\ (373.15) = 409.83°$$

Pero como el cero absoluto en T' es cero grados,

$$\Delta T' = T'_{eb} - T_o = 409.83° \text{ y entonces } T'_{eb} = 409.83°$$

VII

Energía y primera ley de la termodinámica: termoquímica.

7-1. a) Un gas ideal experimenta una expansión en una sola etapa, contra una presión opuesta constante, desde T, p_1, V_1 hasta T, p_2, V_2. ¿Cuál es la masa máxima M que se puede levantar hasta una altura h en esta expansión?.

b) El sistema de (a) vuelve a su estado inicial mediante una compresión en una etapa: ¿Cuál es la mínima masa M' que debe caer desde una altura h para restablecer el sistema a su estado inicial?.

c) ¿Cuál es la masa neta que baja a través de la altura h con la transformación cíclica (a) y (b)?

d) Si $h = 10$ cm, $p_1 = 10$ atm, $p_2 = 5$ atm y $T = 300°K$, y se trata de un mol de gas, calcular los valores numéricos pedidos en (a) y (b).

---

a) La cantidad de trabajo producido, con la ecuación (7-1) del texto es:

$$W = M\,g\,h$$

de donde:

$$M = \frac{W}{gh} \qquad \text{(VII-1)}$$

El trabajo W producido en una expansión de una sola etapa, es con (7-2) del texto:

$$W = P_{op}\,(V_2 - V_1)$$

Como el gas se está expandiendo contra una presión de oposición $P_{op} = p_2$ tendremos:

$$W_{exp} = p_2(V_2 - V_1) \qquad \text{(VII-2)}$$

Como el gas es ideal (VII-2) puede escribirse como:

$$W_{exp} = p_2 nRT\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) = nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

y entonces la máxima masa M que puede ser levantada a una altura h por esta expansión es, usando (VII-1):

$$M = \frac{nRT}{gh}\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) \qquad \text{(VII-3)}$$

b) En este caso la ecuación (VII-1) toma la forma:

$$M' = W/gh \qquad \text{(VII-4)}$$

La compresión se realiza contra una $P_{op} = p_1$ y entonces el trabajo de compresión será:

$$W_{comp} = p_1(V_2 - V_1)$$

Considerando que el gas es ideal, el trabajo puede escribirse como:

$$W_{comp} = p_1 nRT\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) = nRT\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right)$$

y entonces la masa mínima M' necesaria para restablecer el estado inicial T, p_1, V_1 será, usando (VII-4):

$$M' = \frac{nRT}{gh}\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right) \qquad \text{(VII-5)}$$

c) La masa neta que baja a través de la altura h en el ciclo es la diferencia $M' - M$; usando (VII-3) y (VII-5) tenemos:

$$M' - M = \frac{nRT}{gh}\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right) - \frac{nRT}{gh}\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$= \frac{nRT}{gh}\left[\frac{p_1}{p_2} + \frac{p_2}{p_1} - 2\right] = \frac{nRT}{gh}\left[\frac{p_1^2 + p_2^2 - 2p_1p_2}{p_1p_2}\right]$$

$$M' - M = \frac{nRT}{gh}\frac{(p_1 - p_2)^2}{p_1p_2}$$

d) Sustituyendo valores en (VII-3) la masa máxima toma el valor:

$$R = 0.082 \frac{l \cdot \text{atm}}{\text{mol°K}} \times \frac{1.0132 \times 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}}{1 \text{ atm}} = 8.3086 \times 10^4 \frac{l \cdot \text{dina}}{\text{°K mol cm}^2} =$$

$$8.3086 \times 10^7 \frac{\text{g cm}^2}{\text{°K mol seg}^2}$$

$$M = \frac{1 \text{ mol}(8.3086 \times 10^7 \text{ g cm}^2/\text{°K mol seg}^2)\ 300.15\text{°K}}{980.665 \frac{\text{cm}}{\text{seg}^2}\ 10 \text{ cm}} \left(1 - \frac{5 \text{ atm}}{10 \text{ atm}}\right)$$

$$M = 1.271 \times 10^6 \text{ g} = 1.271 \times 10^3 \text{ Kg}$$

Y la masa mínima M', usando (VII-5) es:

$$M' = \frac{(1)(8.3086 \times 10^7)(300.15)}{(980.665)(10)} \left(\frac{10}{10} - 1\right)$$

$$M' = 2.542 \times 10^6 \text{ g} = 2.542 \times 10^3 \text{ Kg}$$

7-2. Un mol de un gas ideal se expande de T, p_1, V_1 a T, p_2, V_2 en dos etapas:

	Presión de oposición	Variación de volumen
Primera etapa	P' (constante)	V_1 a V'
Segunda etapa	p_2 (constante)	V' a V_2

Especificamos que el punto P', V', está sobre la isoterma a la temperatura T.

a) Formular la expresión para el trabajo producido en esta expansión en términos de T, p_1, p_2 y P'.

b) ¿Para qué valor de P' tiene el trabajo un valor máximo en esta expansión en dos etapas?. ¿Cuál es el valor máximo del trabajo producido?

---

a) El trabajo total para las dos etapas es:

$$W = W_{1^{a}etapa} + W_{2^{a}etapa} = p_{op}(V' - V_1) + p_{op}(V_2 - V') \qquad \text{(VII-6)}$$

Utilizando la tabla del enunciado, (VII-6) toma la forma:

$$W = P'(V' - V_1) + p_2(V_2 - V') \qquad \text{(VII-7)}$$

Como el punto P' y V' está en la isoterma de la temperatura T, podemos escribir, considerando que el gas es ideal:

$$V' = \frac{nRT}{P'} \qquad V_1 = \frac{nRT}{p_1} \qquad V_2 = \frac{nRT}{p_2}$$

Sustituyendo estas expresiones en (VII-7):

$$W = P'\left(\frac{nRT}{P'} - \frac{nRT}{p_1}\right) + p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{P'}\right)$$

$$W = nRT - nRT\frac{P'}{p_1} + nRT - nRT\frac{p_2}{P'}$$

Como tenemos una mol, $n = 1$, y entonces:

$$W = RT\left[2 - \left(\frac{P'}{p_1}\right) - \left(\frac{p_2}{P'}\right)\right]$$

b) El valor máximo de este trabajo puede encontrarse haciendo $dW/dP' = 0$. Usando la expresión para el trabajo del inciso (a) tenemos:

$$\frac{dW}{dP'} = -\frac{1}{p_1} + \frac{p_2}{P'^2} = 0$$

de donde, la presión P' a la cual el trabajo es un máximo es:

$$P' = (p_1p_2)^{1/2}$$

El valor máximo del trabajo producido es entonces:

$$W = RT\left[2 - \frac{(p_1p_2)^{1/2}}{p_1} - \frac{p_2}{(p_1p_2)^{1/2}}\right]$$

$$= RT\left[2 - \frac{p_2^{1/2}}{p_1^{1/2}} - \frac{p_2^{1/2}}{p_1^{1/2}}\right]$$

$$W = 2RT\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1/2}\right]$$

7-3. Tres moles de un gas ideal se expanden isotérmicamente contra una presión constante de oposición de 1 atm desde 20 hasta 60 litros. Calcular W, Q, ΔE y ΔH.

Como la expansión es isotérmica (T = cte), ΔE y ΔH son, usando (7-21) y (7-37):

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$

El trabajo de expansión contra una presión de oposición constante es, usando (7-2)

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm}(60\ l - 20\ l) \quad W = 40\ l\text{-atm}$$

Finalmente, usando la primera ley de la termodinámica, el calor Q es:

$$Q = W \qquad Q = 40 l\text{-atm}$$

7-4. Tres moles de un gas ideal a 27°C se expanden isotérmica y reversiblemente desde 20 hasta 60 litros. Calcular W, Q, ΔE y ΔH.

Al igual que en el problema 7-3, como la expansión es isotérmica, $\Delta E = 0$ y $\Delta H = 0$. Como la expansión es reversible, usando la expresión (7-5) del texto, el trabajo es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

Como el gas es ideal:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Sustituyendo valores:

$$W = 3 \text{ mol}\left(0.082 \frac{l\text{-atm}}{\text{mol°K}}\right)(300.15°\text{K}) \ln\left(\frac{60\ l}{20\ l}\right) = 81.12 l\text{-atm}$$

Usando la primera ley de la termodinámica, como $\Delta E = 0$, tendremos para Q:

$$Q = W = 81.12\ l\text{-atm}$$

7-5. Un mol de gas de Van der Waals a 27°C se expande isotérmica y reversiblemente desde 10 hasta 30 litros. Calcular el trabajo producido: $a = 5.49$ litros^2 atm. mol^{-1}, $b = 0.064$ litros/mol.

Para una expansión reversible, el trabajo es, usando la fórmula (7-5) del texto de Castellan:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV \qquad \text{(VII-8)}$$

Usando en (VII-8) la ecuación de Van der Waals (3-6) del texto:

$$W = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) d\bar{V} = RT \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} - a \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2}$$

de donde el trabajo W toma la forma:

$$W = RT \ln(\bar{V} - b) \Big|_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} - a \left(-\frac{1}{\bar{V}} \right) \Big|_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} = RT \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} + \frac{a}{\bar{V}_2} - \frac{a}{\bar{V}_1}$$

Sustituyendo valores:

$$W = \left(0.082 \frac{l\text{-atm}}{\text{mol°K}} \right) (300.15\text{°K}) \ln \left[\frac{30 \frac{l}{\text{mol}} - 0.064 \frac{l}{\text{mol}}}{10 \frac{l}{\text{mol}} - 0.064 \frac{l}{\text{mol}}} \right] + \frac{5.49 \frac{l^2\ \text{atm}}{\text{mol}}}{30\ l/\text{mol}} - \frac{5.49 \frac{l^2\ \text{atm}}{\text{mol}}}{10\ l/\text{mol}}$$

$$W = 26.944\ l\text{-atm}$$

7-6. Un mol de un gas ideal está encerrado a una presión constante $P_{op} = p = 2$ atm. La temperatura varía desde 100°C hasta 25°C.

a) ¿Cuál es el valor de W?

b) Si $\bar{C}_v = 3$ cal/°K mol, calcular Q, ΔE, y ΔH.

---

a) El estado inicial del gas es: $p = 2$ atm y $T = 373.15°K$ y el estado final es: $p = 2$ atm y $T = 298.15°K$. Como es gas ideal, podemos calcular V_1 y V_2 como:

$$V_1 = \frac{1 \text{ mol}(0.082\, l \text{ atm/mol°K})(373.15°K)}{2 \text{ atm}} = 15.392\, l$$

$$V_2 = \frac{1(.082)(298.15)}{2} = 12.29\, l$$

Con ello, el trabajo usando (7-2) será:

$$W = P\Delta V = 2 \text{ atm}(12.298\, l - 15.392\, l) = -6.188\, l\text{-atm} \times \frac{24.2183 \text{ cal}}{1\, l\text{-atm}} =$$

$$= -149.86 \text{ cal}$$

b) Usando la expresión (7-21), el cambio en energía interna es:

$$\Delta E = \bar{C}_v \Delta T = \left(3 \frac{\text{cal}}{°K \text{ mol}} \right)(1 \text{ mol})(298.15 - 373.15)°K$$

$$\Delta E = -225 \text{ cal}$$

Usando la primera ley, el calor Q es:

$$Q = \Delta E + W = -225 \text{ cal} - 149.86 \text{ cal} = -374.86 \text{ cal}$$

Finalmente, como a presión constante $\Delta H = \Delta Q$, el $\Delta H = -374.86$ cal.

7-7. Si un gas ideal se somete a una expansión politrópica reversible, se cumple que $pV^n = C$, donde C y n son constantes y $n > 1$.
a) Calcular el trabajo para esta expansión, si un mol de gas se expande de V_1 a V_2 y si $T = 300°C$, $T_2 = 200°C$ y $n = 2$.
b) *Si* $\bar{C}_v = 5$ cal/°K mol calcular Q, ΔE y ΔH.

---

a) El trabajo para una expansión politrópica reversible es:

$$W = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} p dV$$

Sustituyendo en esta expresión la condición $pV^n = C$ con $n = 2$, tenemos:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

Sustituyendo $C = p_1V_1^2$ (estado 1) y $C = p_2V_2^2$ (estado 2) obtenemos:

$$W = \frac{p_1V_1^2}{V_1} - \frac{p_2V_2^2}{V_2} \qquad W = p_1V_1 - p_2V_2 \qquad \text{(VII-9)}$$

Utilizando los datos del enunciado, los productos p_1V_1 y p_2V_2 son:

$$p_1V_1 = nRT_1 = (1 \text{ mol})(0.082 \frac{l\text{-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(573.15^\circ\text{K}) = 46.99 l\text{-atm}$$

$$p_2V_2 = nRT_2 = (1)(0.082)(473.15) = 38.79 \ l\text{-atm}$$

de donde el trabajo, usando (VII-9) será:

$$W = (46.99 \ l\text{-atm} - 38.79 \ l\text{-atm}) \frac{24.218 \text{ cal}}{l\text{-atm}} = 198.59 \text{ cal}$$

$$W = 198.59 \text{ cal}$$

b) Usando (7-21) para ΔE, encontramos:

$$\Delta E = n\bar{C}v\Delta T = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol})(473.15 - 573.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta E = -500 \text{ cal}$$

Con la primera ley:

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = -500 \text{ cal} + 198.59 \text{ cal} = -301.41 \text{ cal}$$

Finalmente, con (7-37) y la relación (7-42), el ΔH será:

$$\Delta H = \bar{C}p \ \Delta T$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} + 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} = 6.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

$$\Delta H = 6.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} \ (473.15 - 573.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = -698.7 \text{ cal}$$

7-8. a) El coeficiente de expansión térmica del agua líquida es 2.1×10^{-4} grad^{-1} y la densidad es 1 g/cm^3. Si se calientan 200 cm^3 de agua, de 25°C a 50°C bajo presión constante de 1 atmósfera, calcular W.

b) Si $\bar{C}_p = 18$ cal/°Kmol, calcular Q y ΔH.

---

a) El coeficiente de expansión térmica α está definido por la expresión (5-4) del texto como:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

que puede escribirse en la forma:

$$dV = \alpha V dT$$

Sustituyendo esta expresión para la diferencial del volumen dV en la ecuación para el trabajo:

$$W = \int p dV = p\int dV = p\int V\alpha dT = pV\alpha\int_{T_1}^{T_2} dT = pV\alpha(T_2 - T_1)$$

Con ello, sustituyendo valores el trabajo W es:

$$W = (l\ \text{atm})(0.2l)(2.1 \times 10^{-4}\frac{1}{°C})(50\text{-}25)°C = 1.05 \times 10^{-3}\ l\text{-atm}$$

$$W = 1.05 \times 10^{-3}\ l\ \text{atm} \times \frac{24.218\ \text{cal}}{1\ l\text{-atm}} = 0.0254\ \text{cal}$$

b) Conociendo la densidad y el volumen, la masa es:

$$m = \varrho V = 1\ \text{g/cm}^3 \times 200\text{cm}^3 = 200\text{g}$$

Esta masa de agua es, en moles:

$$\frac{200\ \text{g}}{18\ \text{g/mol}} = 11.11\ \text{moles}$$

Usando ahora (7-37), el cambio de entalpia será:

$$\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = 11.11\ \text{mol} \times 18\ \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}}(323.15 - 298.15)\ °K$$

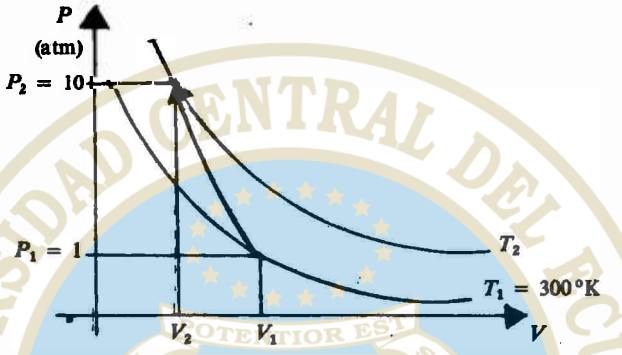
$$\Delta H = 5000\ \text{cal}$$

Como la presión es constante $Q = \Delta H$, y entonces $Q = 5000$cal.

7-9. Un mol de gas ideal se comprime adiabáticamente en una sóla etapa con una presión constante de oposición igual a 10 atm. Inicialmente el gas está a 27°C y 1 atm de presión; la presión final es de 10 atm. Calcular la temperatura final del gas, W, Q, ΔE y ΔH. Resolver esto para dos casos: Caso1:

Gas monoatómico, $\bar{C}_v = 3R/2$. Caso II: Gas diatómico $\bar{C}_v = 5R/2$. ¿Cómo se afectarían los resultados si se utilizan n moles en vez de un mol?

La compresión adiabática a la cual se somete el gas queda descrita esquemáticamente por la figura:



Caso I: Como el gas es ideal, el volumen en el estado 1 es:

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{(1 \text{ mol})(0.082\ l\text{-atm/mol°K})(300.15°\text{K})}{1 \text{ atm}} = 24.61\ l$$

Como el proceso es adiabático $Q = 0$, y entonces por la primera ley $\Delta E = -W$. Como el proceso es irreversible, utilizando (7-21) y (7-2) tenemos:

$$\Delta E = n\bar{C}_v(T_2 - T_1) = -P_{op}(V_2 - V_1) = -W \qquad \text{(VII-10)}$$

Sustituyendo valores:

$$(1 \text{ mol})\left(\frac{3}{2}\right)(1.987 \text{ cal/mol°K})(T_2 - 300.15)°\text{K} = -10 \text{ atm}(V_2 - 24.61)\ l \times$$

$$24.218 \quad \frac{\text{cal}}{l\text{-atm}}$$

$$2.98(T_2 - 300.15) = 242.18(V_2 - 24.61) \qquad \text{(VII-11)}$$

Además, como el gas es ideal, en el estado 2 tenemos que:

$$p_2V_2 = nRT_2$$

$$10\ V_2 = 0.082\ T_2 \qquad \text{(VII-12)}$$

Las ecuaciones (VII-11) y (VII-12) son un sistema de ecuaciones con incógnitas V_2 y T_2. Resolviendo este sistema encontramos:

$$2.98T_2 - 894.45 = -242.18(0.0082\ T_2) + 596.05$$

$$4.966\ T_2 = 6854.5$$

$$T_2 = 1380.32°K$$

$$V_2 = 11.32\ l$$

El trabajo es entonces:

$$W = p\Delta V = (10\ \text{atm})(11.32 - 24.61)l\ \left(24.218\ \frac{\text{cal}}{l\text{-atm}}\right)$$

$$W = -3218.6\ \text{cal}$$

La energía interna será:

$$\Delta E = -W \quad \Delta E = 3218.6\ \text{cal}$$

El ΔH es, usando (7-37) y la relación (7-42) para un gas monoatómico:

$$\Delta H = \bar{C}_p \Delta T;\ \bar{C}_p = R + \bar{C}_v;\ C_p = \frac{5}{2}R$$

$$\Delta H = \frac{5}{2}\left(1.987\ \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}}\right)(1380.32 - 300.15)°K = 5365.74\ \text{cal}$$

$$\Delta H = 5365.74\ \text{cal}$$

Caso II: Siguiendo el mismo procedimiento, las ecuaciones (VII-11) y (VII-12) son en este caso:

$$4.97\ (T_2 - 300.15) = -242.18\ V_2 + 5960.05$$

$$10\ V_2 = 0.082\ T_2$$

La solución de este sistema es:

$$6.95\ T_2 = 7451.79$$

$$T_2 = 1071.29°K \quad ; \quad V_2 = 8.78l$$

Con ello, W, ΔE y ΔH son:

$$W = 10(8.78 - 24.61) \times 24.218 = 3833.71\ \text{cal}$$

$$\Delta E = W = 3833.71 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2}(1.987)(1071.29 - 300.15) = 5362.89 \text{ cal}$$

El calor Q, al igual que en el caso I es cero ya que el proceso es adiabático. Si se usaran n moles, las temperaturas finales (T_2) serían las mismas ya que los sistemas de ecuaciones con los que se calculó T_2 no dependen del número de moles. En cambio los valores de W, ΔE y ΔH serían n veces mayores puesto que estas cantidades si dependen del número de moles presentes.

7-10. Un mol de un gas ideal a 27°C y 1 atm de presión se comprime adiabática y reversiblemente hasta una presión final de 10 atm. Calcular la temperatura final, Q, W, ΔE y ΔH para los mismos casos del problema 7-9.

Caso I: Como el proceso es adiabático $Q = 0$. En un proceso reversible se cumple la relación (7-58) del texto de Castellan que indica:

$$T_1\gamma p_1{}^{1-\gamma} = T_2\gamma p_2{}^{1-\gamma} \qquad \text{(VII-13)}$$

donde $\gamma = \bar{C}_p/\bar{C}_v$, que para un gas monoatómico es: $\gamma = \dfrac{5R/2}{3R/2} = 5/3$

Con ello (VII-13) es:

$$(300.15°\text{K})^{5/3}(1 \text{ atm})^{-2/3} = T_2{}^{5/3}(10 \text{ atm})^{-2/3}$$

de donde la temperatura T_2 será:

$$T_2{}^{5/3} = \frac{13455.42}{0.2154}; \quad T_2{}^{5/3} = 62454.53; \quad T_2 = 753.94°\text{K}$$

Usando (7-21) y la primera ley tendremos para ΔE y W:

$$\Delta E = n\bar{C}_v\Delta T = \frac{3}{2}R(753.94 - 300.15) \qquad \Delta E = 1352.5 \text{ cal}$$

$$-W = \Delta E \quad ; \quad W = -1352.5 \text{ cal}$$

Con (7-37) el ΔH toma el valor:

$$\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = \frac{5}{2}R(753.94 - 300.15)$$

$$\Delta H = 2254.2 \text{ cal}$$

Caso II: En este caso $\gamma = (7R/2)/(5R/2) = 7/5$ y entonces (VII-13) es:

$$(300.15)^{7/5}(1)^{-2/5} = T_2^{7/5}(10)^{-2/5}$$

de donde la temperatura final T_2 será:

$$T_2 = \frac{2939.50}{0.398} \qquad T_2 = 579.21°K$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para el caso I, ΔE, W y ΔH serán:

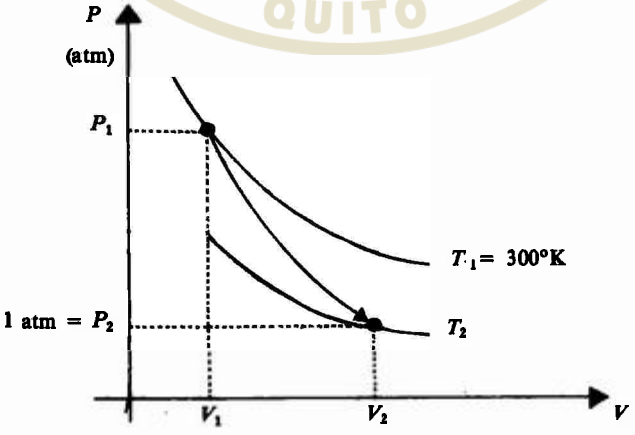
$$\Delta E = \frac{5}{2}(1.987)(579.21 - 300.15) = 1386.23 \text{ cal}$$

$$W = -\Delta E = -1386.23 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2}(1.987)(579.21 - 300.15) = 1940.72 \text{ cal}$$

7-11. Un mol de gas ideal a 27°C y 10 atm de presión, se expande adiabáticamente hasta una presión constante opositora de 1 atm. Calcular la temperatura final, Q, W, ΔE y ΔH para los dos casos, $\bar{C}_v = 3R/2$, $\bar{C}_v = 5R/2$.

La expansión adiabática a la cual se somete al gas queda descrita esquemáticamente por la figura:



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

Caso $\bar{C}_v = 3R/2$. Este problema se resuelve de manera semejante al problema 7-9. Usando $Q = 0$, $\Delta E = -W$, y entonces podemos plantear el sistema de ecuaciones:

$$nC_v(T_2 - T_1) = -p(V_2 - V_1) \qquad V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$1 \text{ mol} \times \frac{3}{2}\left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}}\right)(T_2 - 300.15)\text{°K} = -(1 \text{ atm})(V_2 - 2.46)l \times$$

$$24.218 \frac{\text{cal}}{l\text{-atm}}$$

$$2.98\ T_2 - 894.59 = -24.218\ V_2 + 59.58$$

Además, como $p_2V_2 = nRT_2$

$$V_2 = 0.082\ T_2$$

que tiene como solución:

$$2.98\ T_2 - 894.59 = -24.218(0.082\ T_2) + 59.58$$

$$4.96\ T_2 = 954.17$$

$$T_2 = 192.14\text{°K} \quad ; \quad V_2 = 0.082 \times 192.14 = 15.75\,l$$

Siguiendo ahora el mismo esquema de cálculo que en el problema 7-9, W, ΔE y ΔH toman los valores:

$$W = (1 \text{ atm})(15.75 - 2.46)\ l \times 24.218 \frac{\text{cal}}{\text{latm}} = 321.8 \text{ cal}$$

$$\Delta E = -W = -321.8 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{5}{2}\left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}}\right)(192.14 - 300.15)\text{°K} = -536.5 \text{ cal}$$

Caso $\bar{C}_v = 5R/2$. En este caso el sistema de ecuaciones resulta ser:

$$4.97(T_2 - 300.15) = -24.218\ V_2 + 59.58$$

$$V_2 = 0.082\ T_2$$

de donde:

$$T_2 = 223.02\text{°K} \quad ; \quad V_2 = 18.3\,l$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST OMNIUM SCIENTIA FUNDADA EN 1826 QUITO

y entonces:

$$W = 1(18.3 - 2.46) \times 24.218 = 383.6 \text{ cal}$$

$$\Delta E = -W = -383.6 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2}(1.987)(223.02 - 300.15) = -536.40 \text{ cal}$$

7-12. Repetir el problema 7-11, suponiendo que la expansión es reversible.

Caso $\bar{C}_v = 3R/2$. Este problema se resuelve de manera idéntica al problema 7-10. Usando (VII-13):

$$(300.15)^{5/3}(10)^{1-5/3} = T_2^{5/3}(1)^{1-5/3}$$

de donde T_2 es:

$$T_2 = 119.5°\text{K}$$

El trabajo W, ΔE y ΔH serán ahora:

$$\Delta E = n\bar{C}_v\Delta T = \frac{3}{2}R(119.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta E = -538.4 \text{ cal} \quad ; \quad W = 538.4 \text{ cal}$$

$$\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = \frac{5}{2}R(119.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta H = -897.4 \text{ cal}$$

Caso $\bar{C}_v = 5R/2$. Aquí (VII-13) es:

$$(300.15)^{7/5}(10)^{1-7/5} = T_2^{7/5}(1)^{1-7/5}$$

$$T_2 = 155.5°\text{K}$$

de donde:

$$\Delta E = \frac{5}{2}R(155.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta E = -718.5 \text{ cal} \quad ; \quad W = 718.5 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2}R(155.5 - 300.15) \qquad \Delta H = -1005.9 \text{ cal}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SUPERIOR SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

7-13. El coeficiente de Joule-Thomson para un gas de Van der Waals está dado por:

$$\mu_{JT} = [(2a/RT) - b]/C_p$$

Calcular ΔH (calorías) para la compresión isotérmica a 300°K de 1 mol de nitrógeno desde 1 hasta 500 atm; $a = 1.34\ l^2\text{atm/mol}^2$, $b = 0.039\ l/\text{mol}$.

Usando la expresión (7-50) del texto de Castellan y la fórmula del enunciado tenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\bar{C}_p\mu_{JT} = -[(2a/RT) - b]$$

Integrando esta expresión entre p_1 y p_2 obtenemos:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{P_1}^{P_2} \left(-\frac{2a}{RT} + b\right)dp$$

$$(H_2 - H_1) = \Delta H = \left(\frac{-2a}{RT} + b\right)\int_{P_1}^{P_2} dp = \left(\frac{-2a}{RT} + b\right)(P_2 - P_1)$$

Sustituyendo valores:

$$\Delta H = \left[\frac{-2(1.34 l^2\ \text{atm/mol}^2)}{(0.082\ l\ \text{atm/mol°K})(300°\text{K})} + 0.039\ l/\text{mol}\right] \times$$

$$(500\ \text{atm})\left(24.218\ \frac{\text{cal}}{l\text{-atm}}\right)$$

$$\Delta H = 846.94\ \text{cal}$$

7-14. La temperatura de ebullición del nitrógeno es -196°C y $\bar{C}_p = 5$ cal/°K mol. Las constantes de Van der Waals y μ_{JT} se dan en el problema 7-13. ¿Cuál será la presión inicial si la temperatura del nitrógeno desciende desde 25°C hasta la temperatura de ebullición en una expansión Joule-Thomson de una sola etapa? (la presión final debe ser 1 atm).

En una expansión Joule-Thomson la entalpía H permanece constante. Usando

ahora (7$\bar{3}$0) y suponiendo que el oxígeno es un gas ideal a estas condiciones de temperatura y presión:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + p(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \quad ; \quad \bar{V}_2 = \frac{RT_2}{p} \quad ; \quad \bar{V}_1 = \frac{RT_1}{p}$$

$$\Delta H = \Delta E + R(T_2 - T_1)$$

Sustituyendo, el cambio de energía interna ΔE es:

$$\Delta E = 1083.32 \text{ cal}$$

y finalmente, usando la primera ley de la termodinámica:

$$W = Q - \Delta E \quad ; \quad W = 397.4 \text{cal}$$

b) Si el volumen permanece constante el trabajo $W = 0$, y por la primera ley $\Delta E = Q$. Como el cambio en la temperatura es el mismo que en inciso (a) el valor de ΔH será para este caso el mismo que calculamos antes, es decir, $\Delta H = 1480.72$ cal.

Para calcular ΔE, podemos usar la definición de H

$$H = E + pV$$

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

donde, como V = constante:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad ; \quad \Delta E = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - R(T_2 - T_1)$$

Sustituyendo:

$$\Delta E = 1480.72 \text{ cal} - 1.987 (573.15 - 373.15) = 1083.32 \text{ cal}$$

Con ello Q será:

$$Q = \Delta E = 1083.32 \text{ cal}$$

7$\bar{1}$7. Según los datos de la tabla 7-1, calcular los valores de ΔH°_{298} para las siguientes reacciones:

a) $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$

b) $H_2S(g) + 3/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$

c) $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(l) + O_2(g)$

d) $C(grafito) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$
e) $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
f) $Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$
g) $NaOH(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + H_2O(l)$
h) $CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
i) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

El ΔH°_{298} está dado por la expresión:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma \bar{H}^\circ_{f\ prod} - \Sigma \bar{H}^\circ_{f\ reac} \qquad \text{(VII-15)}$$

pero para cualquier compuesto $\bar{H}^\circ = \Delta H^\circ_f$, donde (VII-15) es

$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma \Delta H^\circ_{f\ prod} - \Sigma \Delta H^\circ_{f\ reac} \qquad \text{(VII-16)}$$

Recordando que la entalpia de cualquier elemento en su estado de agregación estable, la de sólidos elementales en su forma cristalina estable, y la de algunas especies moleculares (O_2 por ejemplo), a 1 atm y 298.15°K, es cero, podemos utilizar la tabla 7-1 para, empleando la expresión (VII-16), calcular ΔH°_{298} de las reacciones indicadas:

a) Empleando (VII-16) para la reacción $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$ tenemos:

$$\Delta H^\circ_{298} = -\ 2\ \text{mol} \times 34\ \text{Kcal/mol} = -\ 68\ \text{Kcal}$$

De igual forma, para las demás reacciones:

b) $\Delta H^\circ_{298} = -68.3174 - 70.96 - (-4.815) = -134.4624$ Kcal
c) $\Delta H^\circ_{298} = -179.3 - (-218.0) = 38.7$ Kcal
d) $\Delta H^\circ_{298} = 2(-26.4157) - (-94.0518) = 41.2204$ Kcal
e) $\Delta H^\circ_{298} = -57.02 - (-26.4157) = -30.6043$ Kcal
f) $\Delta H^\circ_{298} = -399.09 - (-196.5) = -202.59$ Kcal
g) $\Delta H^\circ_{298} = -68.3174 - 98.232 - (-101.99 - 22.063) = -42.4964$ Kcal
h) $\Delta H^\circ_{298} = 54.194 - 235.8 - (-15.0 + 2(-68.3174)) = -29.9712$ Kcal
i) $\Delta H^\circ_{298} = -94.0518 - 151.9 - (-288.45) = 42.4982$ Kcal

---

7-18 Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE_{298} para cada una de las reacciones del problema anterior.

Si los gases son ideales, la expresión (7-69) del texto indica:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \qquad \text{(VII-17)}$$

donde $\Delta n = n_{productos} - n_{reactivos}$ en fase gas. Utilizando (VII-17) para cada reacción del problema 7-17 tenemos:

a) $\Delta E_{298} = -68$ Kcal $- (3 - 2)$ mol (1.987 cal/°K mol) 298°K (1 Kcal/1 000 cal) $= -68.59$ Kcal
b) $\Delta E_{298} = -134.4624 - (1 - 5/2)(0.5921) = -133.57$ Kcal
c) $\Delta E_{298} = 38.7 - (1 - 2)(0.5921) = 39.29$ Kcal
d) $\Delta E_{298} = 41.22 - (2 - 1)(0.5921) = 40.62$ Kcal
e) $\Delta E_{298} = -30.6043 - (0 - 3)(0.5921) = -28.82$ Kcal
f) $\Delta E_{298} = -202.59 - (0)(0.5921) = -202.59$ Kcal
g) $\Delta E_{298} = -42.496 - (0 - 1)(0.5921) = -41.9$ Kcal
h) $\Delta E_{298} = -29.9712 - (1 - 0)(0.5921) = -30.56$ Kcal
i) $\Delta E_{298} = 42.498 - (1 - 0)(0.5921) = 41.9$ Kcal

7-19. Para la reacción C(grafito) + $H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ $\Delta H°_{298} = 31.3822$ Kcal. Los valores de C_p (cal/°K mol) son: grafito, 2.066; $H_2O(g)$, 8.025; $CO(g)$, 6.965; y $H_2(g)$ 6.892. Calcular el valor de $\Delta H°$ a 125°C.

Conociendo el $\Delta H°_{298}$, el $\Delta H°$ a una temperatura T puede calcularse empleando la ecuación (7-72) del texto:

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{T_o} + \int_{T_o}^{T} \Delta C°_p \, dT \qquad \text{(VII-18)}$$

donde:

$$\Delta C°_p = \Sigma C°_{p\,productos} - \Sigma C°_{p\,reactivos}$$

que con los datos del enunciado toma el valor:

$$\Delta C°_p = (6.965 + 6.892) - (2.066 + 8.025) = 3.766 \text{ cal/°K}$$

Usando este valor de $\Delta C°_p$ en la expresión (VII-18) e integrando:

$$\Delta H°_{398.15\,°K} = 31.3822 \text{ Kcal} + \frac{3.7766 \text{ cal/°K}}{1000 \text{ cal/Kcal}} \int_{298.15}^{398.15} dT$$

$$\Delta H°_{125\,°C} = 31.76 \text{ Kcal}$$

7-20. Con base en los datos a 25°C:

$Fe_2O_3(s) + 3C\ (grafito) \rightarrow 2\,Fe(s) + 3CO(g)$ $\quad \Delta H^o = 117.3$ Kcal

$FeO\ (s) + C\ (grafito) \rightarrow Fe\ (s) + CO(g)$ $\quad \Delta H^o = 37.3$ Kcal

$C(grafito) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H^o = -94.05$ Kcal

$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H^o = -67.63$ Kcal

calcular los calores estándar de formación del FeO(s) y del $Fe_2O_3(s)$.

La reacción de formación del FeO(s) es:

$$Fe(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow FeO(s) \qquad \text{(VII-19)}$$

Para encontrar el calor de formación de (VII-19) utilizando las reacciones del enunciado debemos utilizar la ley de Hess. Para simplificar la nomenclatura podemos definir:

$A = Fe_2O_3(s)$ $\quad B = C(grafito)$ $\quad C = Fe(s)$ $\quad D = CO(g)$ $\quad E = FeO(s)$
$F = O_2(g)$ $\quad G = CO_2(g)$

Con ello la reacción (VII-19) puede escribirse simplemente como:

$$C + \frac{1}{2} F \rightarrow E \qquad \text{(VII-20)}$$

y las reacciones del enunciado como:

$$A + 3B \rightarrow 2C + 3D \qquad \text{(VII-21a)}$$

$$E + B \rightarrow C + D \qquad \text{(VII-21b)}$$

$$B + F \rightarrow G \qquad \text{(VII-21c)}$$

$$D + \frac{1}{2} F \rightarrow G \qquad \text{(VII-21d)}$$

Podemos ahora combinar las ecuaciones (VII-21) para obtener la ecuación (VII-20). Multiplicando (VII-21b) por -1 y sumándole (VII-21c) obtenemos:

$$\begin{array}{rl} & C + D = E + B \\ + & B + F = G \\ \hline & C + D + F = E + G \end{array} \qquad \text{(VII-22)}$$

El ΔH° de (VII-22) puede calcularse realizando las mismas operaciones algebraicas que se hicieron para obtener (VII-22) a partir de las ecuaciones (VII-21). Así:

$$\Delta H^\circ = (-1)(37.3 \text{ Kcal}) + (-94.05 \text{ Kcal}) = -131.35 \text{ Kcal} \qquad \text{(VII-23)}$$

Multiplicando (VII-21d) por -1 y sumándole (VII-22) obtenemos:

$$\begin{array}{r} G = D + \frac{1}{2}F \\ + \quad C + D + F = E + G \\ \hline C + \frac{1}{2}F = E \end{array} \qquad \text{(VII-24)}$$

La ecuación (VII-24) es igual a (VII-20) y por tanto el ΔH° de (VII-24) es el calor estándar de formación de FeO(s):

$$\Delta H^\circ = -131.35 + (-1)(-67.63) = -63.72 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H^\circ_{f\,FeO(s)} = -63.72 \text{ Kcal}$$

Para el $Fe_2O_3(s)$, utilizando la nomenclatura definida, la reacción de formación es:

$$2\,C + \frac{3}{2}F = A$$

De nuevo, combinando las ecuaciones (VII-21), podemos obtener el ΔH° para esta reacción: Multiplicando (VII-21a) por -1, (VII-21c) por 3 y sumando obtenemos:

$$\begin{array}{r} 2C + 3D = A + 3B \\ + \quad 3B + 3F = 3G \\ \hline 2C + 3D + 3F = A + 3G \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = (-1)(117.3) \\ \Delta H^\circ = 3(-94.05) \\ \hline \Delta H^\circ = -399.45 \text{ Kcal} \end{array} \qquad \text{(VII-25)}$$

Multiplicando (VII-21d) por -3 y sumándole (VII-25) tenemos:

$$\begin{array}{r} 3G = 3D + 3/2F \\ 2C + 3D + 3F = A + 3G \\ \hline 2C + 3/2F = A \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = \quad 202.89 \text{ Kcal} \\ \Delta H^\circ = -399.45 \text{ Kcal} \\ \hline \Delta H^\circ = -196.56 \text{ Kcal} \end{array}$$

que es la ecuación de formación del $Fe_2O_3(s)$; por tanto el calor de formación de este compuesto es -196.56 kcal.

7-21. Con base en los datos a 25°C:

$O_2(g) \rightarrow 2O(g)$ $\quad \Delta H^\circ = 118.318$ Kcal
$Fe(s) \rightarrow Fe(g)$ $\quad \Delta H^\circ = 96.68$ Kcal

El calor de formación del FeO(s) es −63.7 kcal/mol.

a) Calcular ΔH° a 25°C para la reacción:

$$Fe(g) + O(g) \rightarrow FeO(s)$$

b) Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE para esta reacción (el negativo de esta cantidad, +218.4 kcal, es la energía cohesiva del cristal).

---

a) Utilizando los datos del enunciado, el ΔH°_{298} para la reacción Fe(g) + O(g) → FeO(s) es:

$$\Delta H^\circ_{reac\ 298\ °K} = \Delta H^\circ_{fFeO(s)} - (\Delta H^\circ_{fFe} + \Delta H^\circ_{fO})$$

$$\Delta H^\circ_{reac} = -63.7 - (96.68 + 118.318/2)$$

$$\Delta H^\circ_{reac} = -219.54 \text{ Kcal}$$

b) Suponiendo que los gases son ideales, podemos calcular ΔE usando (7-69):

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = -219.54 \text{ Kcal} - (0 - 2) \text{ mol } \frac{1.987}{1\,000} \frac{\text{Kcal}}{°\text{K mol}} (298°\text{K})$$

$$\Delta E = -218.35 \text{ Kcal}$$

7-22. Con base en los datos a 25°C:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow OH\ (g) \qquad \Delta H^\circ = 10.06 \text{ Kcal}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -57.8 \text{ Kcal}$$

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^\circ = 104.178 \text{ Kcal}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g) \qquad \Delta H^\circ = 118.318 \text{ Kcal}$$

calcular ΔH° para:

a) $OH(g) \rightarrow H(g) + O(g)$

b) $H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$

c) $H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g)$

d) Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE para estas tres reacciones.

Nota: la variación de entalpia para (a) se denomina la energía de enlace del radical OH; un medio de la variación de entalpia en (b) es el promedio de la energía de enlace para O-H en H_2O. La variación de entalpia en (c) es la energía de disociación del enlace para O-H en H_2O.

---

a) Al igual que se hizo en el problema 7-20 para simplificar la nomenclatura podemos definir:

$A = H_2(g)$ $B = O_2(g)$ $C = OH(g)$ $D = H_2O(g)$ $E = H(g)$ $F = O(g)$

Con ellos las reacciones en el enunciado pueden escribirse como:

$$\frac{1}{2} A + \frac{1}{2} B = C \qquad \text{(VII-26a)}$$

$$A + \frac{1}{2} B = D \qquad \text{(VII-26b)}$$

$$A = 2E \qquad \text{(VII-26c)}$$

$$B = 2F \qquad \text{(VII-26d)}$$

Con la nomenclatura definida deseamos encontrar ΔH° para la reacción:

$$C = E + F \qquad \text{(VII-27)}$$

Combinando algebráicamente las ecuaciones (VII-26) obtenemos:

$$C = \frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B \qquad \Delta H^\circ = (-1)\ 10.06 \text{ Kcal}$$

$$+\frac{1}{2}A = E \qquad \Delta H^\circ = 104.178/2 \text{ Kcal}$$

$$+\frac{1}{2}B = F \qquad \Delta H^\circ = 118.318/2 \text{ Kcal}$$

$$C = E + F \qquad \Delta H^\circ = 101.188 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto, la energía de enlace del radical OH es de 101.188 kcal.

b) La reacción es, en la nueva nomenclatura:

$$D = 2E + F$$

Combinando las ecuaciones (VII-26) tenemos:

$$D = A + \frac{1}{2}B \qquad \Delta H^\circ = (57.8) \text{ Kcal}$$

$$A = 2E \qquad \Delta H^\circ = 104.178 \text{ Kcal}$$

$$+\frac{1}{2}B = F \qquad \Delta H^\circ = 118.318/2 \text{ Kcal}$$

$$D = 2E + F \qquad \Delta H^\circ = 221.137 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto, el promedio de la energía de enlace para OH en H_2O es de $221.137/2 = 110.56$ kcal.

c) En este caso, la reacción es:

$$D = E + C$$

Siguiendo un procedimiento semejante al utilizado en los incisos (a) y (b) tenemos:

$$D = \frac{1}{2}B + A \qquad \Delta H^\circ = (57.8 \text{ Kcal})$$

$$\frac{1}{2}A = E \qquad \Delta H^\circ = 104.178/2 \text{ Kcal}$$

$$+\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C \qquad + \Delta H^\circ = 10.06 \text{ Kcal}$$

$$D = E + C \qquad \Delta H^\circ = 119.949 \text{ Kcal}$$

que es la energía de disociación del enlace OH en H_2O

d) Para calcular ΔE podemos utilizar (7-69) y los resultados de (a), (b) y (c):

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

(a) $\Delta E = 101.188 \text{ Kcal} - (2 - 1)\text{mol}\,\frac{1.987}{1\,000}\,\frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{K mol}}\,(298^\circ\text{K}) = 100.6 \text{ Kcal}$

(b) $\Delta E = 221.137 - (3 - 1)(1.987/1000)(298) = 219.95 \text{ Kcal}$

(c) $\Delta E = 119.949 - (2 - 1)(1.987/1000)(298) = 119.35 \text{ Kcal}$

7-23. a) Según los datos de la tabla 7-1, calcular el calor de vaporización del agua a 25°C.

b) Calcular el trabajo producido en la vaporización de 1 mol de H_2O a 25°C bajo una presión constante de 1 atm.

c) Calcular ΔE de vaporización del agua a 25°C.

d) Los valores de $\bar{C}_p$ (cal/°K mol) son: vapor de agua 8.025; agua líquida, 17.996. Calcular el calor de vaporización a 100°C.

---

a) La reacción de vaporización es:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$$

Utilizando los datos de la tabla 7-1 el ΔH de vaporización a 298°K es:

$$\Delta H_{vap298^\circ K} = -57.7979 \text{ Kcal} + 68.3174 \text{ Kcal} = 10.5195 \text{ Kcal}$$

b) El trabajo producido por la vaporización a presión constante puede calcularse como:

$$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = p(V_{gas} - V_{liq})$$

pero como $V_{gas} >> V_{liq}$, esta ecuación puede escribirse como:

$$W = pV_{gas}$$

El volumen del gas puede calcularse suponiendo que es ideal:

$$V_{gas} = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol}(.082\ l\,\text{atm}/^\circ\text{K mol})(298.15^\circ\text{K})}{1 \text{ atm}} = 24.48 l$$

Sustituyendo en la expresión para W obtenemos:

$$W = (1 \text{ atm})(24.448\ l)(.024218 \text{ Kcal}/l \text{ atm}) = 0.592 \text{ Kcal}$$

c) Usando (7-69) el ΔE a 298°K será:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT = 10.5195 \text{ Kcal} - (1 - 0) \text{ mol} \frac{1.987}{1\,000} \frac{\text{Kcal}}{\text{°K mol}} (298.15\text{°K})$$

$$= 9.927 \text{ Kcal}$$

d) Empleando la expresión (7-72) el calor de vaporización a 373.15°K. es:

$$\Delta H_{vap\,373.15\,°K} = \Delta H^{\circ}_{298.15\,°K} + \int_{298.15}^{373.15} \Delta C_p^{\circ}\, dT$$

$$\Delta H_{vap} = 10.5195 \text{ Kcal} + \frac{(8.025 - 7.996)}{1\,000} \frac{\text{Kcal}}{\text{°K mol}} (1 \text{ mol}) \times$$

$$(373.15 - 298.15)\text{°K}$$

$$\Delta H_{vap}(373.15\text{°K}) = 9.771 \text{ Kcal}$$

7-24. Según los valores dados en la tabla 7-2 para $\bar{C}_p$ como función de la temperatura, y a base de los datos:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Br_2(l) \rightarrow HBr(g) \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -8.66 \text{ Kcal}$$

$$Br_2(l) \rightarrow Br_2(g) \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = 7.34 \text{ Kcal}$$

calcular $\Delta H^{\circ}{}_{1000}$ para la reacción:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Br_2(g) \rightarrow HBr(g)$$

El $\Delta H^{\circ}{}_{1000}$ está dado por (7-72):

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = \Delta H^{\circ}_{298} = + \int_{298.15}^{1000} \Delta C_p^{\circ} dT \qquad \text{(VII-28)}$$

donde el $\Delta H^{\circ}{}_{298}$ puede obtenerse sumando las reacciones:

$$\begin{array}{lll} \tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow HBr(g) & \Delta H^{\circ} = -8.66 \\ \tfrac{1}{2}Br_2(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}Br_2(l) & \Delta H^{\circ} = (-1)7.34/2 \\ \hline \tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(g) \rightarrow HBr(g) & \Delta H^{\circ}_r = -12.33 \text{ Kcal} \end{array}$$

Utilizando la tabla 7-2 del texto el ΔC_p^o en función de la temperatura es:

$$\Delta \bar{C}_p^o = \bar{C}_{p_{HBr}}^o - \left(\frac{1}{2}\bar{C}_{p_{H_2}}^o + \frac{1}{2}\bar{C}_{p_{Br_2}}^o\right)$$

$$\Delta C_p^o = (6.5776 + 0.9549 \times 10^{-3}T + 1.581 \times 10^{-7}T^2) - \left[\frac{1}{2}(6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3}T + 4.808 \times 10^{-7}T^2) + \frac{1}{2}(8.4228 + 0.9739 \times 10^{-3}T - 3.555 \times 10^{-7}T^2)\right]$$

$$\Delta C_p^o = -1.10725 + 5.679 \times 10^{-4}T - 2.6005 \times 10^{-7}T^2$$

Sustituyendo en (VII-28) esta ecuación y el valor de ΔH^o_{298} encontramos que el ΔH^o_{1000} es:

$$\Delta H^o_{1000} = -12330 - 1.10725 \int_{298.15}^{1000} dT + 5.679 \times 10^{-4} \int_{298.15}^{1000} T\,dT - 2.60005 \times 10^{-7} \int_{298.15}^{1000} T^2\,dT$$

$$\Delta H^o_{1000} = -12932.8 \text{ cal} = -12.932 \text{ Kcal}$$

7-25. Según los datos de las tablas 7-1 y 7-2 calcular ΔH^o_{1000} para la reacción

$$2C \text{ (grafito)} + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Usando la tabla 7-1 del texto el ΔH^o_{298} para esta reacción es:

$$\Delta H^o_{298.15} = 2\Delta H^o_{fCO} - (2\Delta H^o_{fC} + \Delta H^o_{fO_2})$$

$$\Delta H^o_{298.15} = 2(-26.4157) - (2(0) + 0) = -52.8314 \text{ Kcal}$$

y con la tabla 7-2, el ΔC^o_p queda como:

$$\Delta C_p^o = 2\bar{C}_{p(CO}^o - (2\bar{C}_{pC}^o + \bar{C}_{p\,O_2}^o)$$

$$\Delta C_p^o = 9.1194 - 2.75967 \times 10^{-2}T + 2.11189 \times 10^{-5}T^2$$

Con ello, empleando (VII-28) el ΔH°_{1000} será:

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = -52831.4 + \int_{298.15}^{1000} \Delta C_p^{\circ} dT$$

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = -52831.4 + 9.1194(1000 - 298.15) - 2.75967 \times$$

$$10^{-2}\left(\frac{1000^2}{2} - \frac{298.15^2}{2}\right) + 2.11189 \times 10^{-5}\left(\frac{1000^3}{3} - \frac{298.15^3}{3}\right)$$

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = -52149.6 \text{ cal} = -52.149 \text{ Kcal}$$

7-26. Una muestra de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ que pesa 0.1265 g se quema en una bomba calorimétrica. Luego de efectuarse la reacción se encuentra que para producir eléctricamente un aumento igual de temperatura se necesitan 2082.3 joules.

a) Calcular el calor de combustión de la sacarosa.
b) Con base en el calor de combustión y los datos apropiados de la tabla 7-1, calcular el calor de formación de la sacarosa.
c) Si el aumento de temperatura en el experimento es 1.743°C, ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro y su contenido?.

---

a) Considerando que 1 cal tiene 4.184 joules, la energía necesaria para producir eléctricamente un aumento igual en temperatura en kcal es:

$$2082.3 \text{ Joules}/4.184 \text{ Joules/cal} = 497.681 \text{ cal} = 0.497681 \text{ Kcal}$$

Como el peso molecular de la sacarosa es de 342 g/mol, el peso que se quemó en la bomba calorimétrica es en moles:

$$0.1265 \text{ g}/342 \text{ g/mol} = 3.6988 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

De aquí que el ΔH de combustión sea:

$$\Delta H_{comb} = \frac{0.497681 \text{ Kcal}}{3.6988 \times 10^{-4} \text{ mol}} \quad ; \quad \Delta H_{comb} = -1346 \text{ Kcal/mol}$$

donde el signo negativo proviene del hecho de que se ha destruido trabajo en el medio ambiente

b) La reacción de combustión de la sacarosa es:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$$

y entonces el ΔH de combustión es:

$$\Delta H_{reac\ comb\ (298.15\ ^\circ K)} = 12\Delta H^\circ_{f CO_2} + 11\Delta H^\circ_{f H_2O} - (12\Delta H^\circ_{f O_2} + \Delta H^\circ_{f C_{12}H_{22}O_{11}})$$

de donde el calor de formación de la sacarosa $\bar{H}^\circ_{sacarosa}$ es:

$$H^\circ_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \Delta H^\circ_{fC_{12}H_{22}O_{11}} = 12(-94.05) + 11(-68.31) + 1346 = -534 \text{ Kcal/mol}$$

c) Para el calorímetro

$$\Delta H = C_{p calorímetro}\,\Delta T$$

de donde C_p (calorímetro) es:

$$C_{p calorímetro} = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{497.681 \text{ cal}}{1.743 \text{ grad}} = 285.53 \text{ cal/grad}$$

7-27. A partir de los calores de solución a 25°C:

$HCl(g) + 100Aq \rightarrow HCl \cdot 100Aq$ $\quad \Delta H = -17.650$ Kcal

$NaOH(s) + 100Aq \rightarrow NaOH \cdot 100Aq$ $\quad \Delta H = -10.12$ Kcal

$NaCl(s) + 200Aq \rightarrow NaCl \cdot 200Aq$ $\quad \Delta H = 1.106$ Kcal

y de los calores de formación de HCl(g), NaOH(s), NaCl(s) y $H_2O(l)$ de la tabla 7-1, calcular ΔH para la reacción:

$$HCl \cdot 100Aq + NaOH \cdot 100Aq \rightarrow NaCl \cdot 200Aq + H_2O(l)$$

Utilizando las reacciones establecidas en el enunciado:

$HCl \cdot 100Aq \rightarrow HCl(g) + 100Aq$ $\quad \Delta H = 17.65$ Kcal

$+ NaOH \cdot Aq \rightarrow NaOH(s) + 100Aq$ $\quad +$ $\quad \Delta H = 10.12$ Kcal

$HCl \cdot 100Aq + NaOH \cdot 100Aq \rightarrow 200Aq + HCl(g) + NaOH(s)$ $\quad \Delta H = 27.77$ Kcal

$+ \quad 200Aq + NaCl(s) \rightarrow NaCl \cdot 200Aq$ $\quad +$ $\quad \Delta H = 1.016$ Kcal

$NaCl(s) + HCl \cdot 100Aq + NaOH \cdot 100Aq \rightarrow NaCl \cdot 200Aq + HCl(g) + NaOH(s)$ $\quad \Delta H = 18.786$ Kcal

De la tabla 7-1, el ΔH° para la reacción:

$$H_2O(l) + NaCl(s) \rightarrow HCl(g) + NaOH(s) \qquad \text{(VII-30)}$$

es igual a:

$$\Delta H = -22.063 - 101.99 - (-68.3174 - 98.232) = 42.4964 \text{ Kcal}$$

Multiplicando (VII-30) por -1 y sumándole (VII-29) obtenemos:

$$HCl(g) + NaOH(s) \rightarrow H_2O(l) + NaCl(s) \qquad \Delta H = -42.4964 \text{ Kcal}$$

$$+ \quad NaCl(s) + HCl \cdot 100Aq + NaOH \cdot 100Aq \rightarrow NaCl \cdot 200Aq + HCl(g) + NaOH(s) \qquad \Delta H = 28.786 \text{ Kcal}$$

$$HCl \cdot 100Aq + NaOH \cdot 100Aq \rightarrow NaCl \cdot 200Aq + H_2O(l) \quad \Delta H = -13.71 \text{ Kcal}$$

7-28. A partir de los calores de formación a 25°C:

Solución	$H_2SO_4 \cdot 600Aq$	$KOH \cdot 200Aq$	$KHSO_4 \cdot 800Aq$	$K_2SO_4 \cdot 1000Aq$
ΔH, kcal	−212.35	−114.82	−274.3	−336.75

calcular ΔH para las reacciones:

$$H_2SO_4 \cdot 600Aq + KOH \cdot 200Aq \rightarrow KHSO_4 \cdot 800Aq + H_2O(l)$$

$$KHSO_4 \cdot 800Aq + KOH \cdot 200Aq \rightarrow K_2SO_4 \cdot 1000Aq + H_2O(l)$$

(Utilizar la tabla 7-1 para el calor de formación del $H_2O(l)$).

Para la primera reacción, usando los datos de la tabla del enunciado:

$$\Delta H_{reac} = -274.3 - 68.3174 - (-212.35 - 114.82)$$

$$\Delta H_{reac} = -15.44 \text{ Kcal}$$

Para la segunda reacción:

$$\Delta H_{reac} = -336.75 - 68.3174 - (-274.3 - 114.82)$$

$$\Delta H_{reac} = -15.94 \text{ Kcal}$$

y la expresión (VII-31) puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{-nRT}{p^2}\right) + V \qquad \text{(VII-32)}$$

La ley de Joule establece que $(\partial E/\partial V)_T = 0$, de donde (VII-32) es:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{-nRT}{p} + V = \frac{-nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0$$

que es lo que deseabamos demostrar.

7-31. A partir de la ley del gas ideal y la ecuación (7-57) deducir las ecuaciones (7-58) y (7-59)

La fórmula (7-57) del texto de Castellan es:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \qquad \text{(VII-33)}$$

Si el gas es ideal (VII-33) toma la forma:

$$T_1\left(\frac{nRT_1}{p_1}\right)^{\gamma-1} = T_2\left(\frac{nRT_2}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

de donde:

$$\frac{T_1(nR)^{\gamma-1}T_1^{\gamma-1}}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2(nR)^{\gamma-1}T_2^{\gamma-1}}{p_2^{\gamma-1}}$$

$$\frac{T_1^{\gamma}}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^{\gamma}}{p_2^{\gamma-1}} \quad ; \quad T_1 p_1^{\gamma-1} = T_2 p_2^{\gamma-1}$$

que es la expresión (7-58) del texto.

Si en lugar de sustituir en (VII-33) el volumen por su expresión para un gas ideal, lo hacemos con la temperatura T tenemos que:

$$\frac{p_1 V_1}{nR} V_1^{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2}{nR} V_2^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1 V_1^{\gamma-1} = p_2 V_2 V_2^{\gamma-1}$$

de donde:

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

que es la expresión (7-59) del texto.

7-32. Aplicando la ecuación (7-44) para una transformación a volumen constante, demostrar que:

$$C_p - C_v = [V - (\partial H/\partial p)_T](\partial p/\partial T)_v$$

La ecuación (7-44) del texto es:

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dt + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + V dp \qquad \text{(VII-34)}$$

Si el volumen es constante entonces $dV = 0$ y (VII-34) se reduce a:

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dT + V dp$$

$$C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

de donde:

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right](\partial p/\partial T)_V$$

7-33. Según los datos de la tabla 7-3 y los calores de formación (kcal/mol) de los compuestos gaseosos:

Compuesto	SiF_4	$SiCl_4$	CF_4	NF_3	OF_2	HF
ΔH_f^0	−370	−145.7	−162.5	−27.2	5.5	−64.2

calcular las energías de enlace simple: Si-F; Si-Cl; C-F; N-F; O-F; H-F.

Para el enlace Si-F, podemos utilizar la reacción:

$$SiF_4 \rightarrow Si + 4F$$

cuyo ΔH es, usando la tabla 7-3 del texto:

$$\Delta H_{rxn} = 88.04 + 4(18.3) - (-370) = 531.24 \text{ Kcal}$$

Como el SiF_4 tiene cuatro enlaces Si-F, la energía del enlace simple Si-F será 531.24(kcal)/4 = 132.81 kcal.

De igual forma para el enlace Si-Cl:

$$SiCl_4 \rightarrow Si + 4Cl$$

$$\Delta H = 88.04 + 4(29.012) - (-145.7) = 349.788 \text{ Kcal}$$

y como el $SiCl_4$ tiene cuatro enlaces Si-Cl, la cantidad 349.788/4 = 87.447 kcal es la energía del enlace simple Si-Cl.

Para el enlace C-F

$$CF_4 \rightarrow C + 4F$$

$$\Delta H = 171.698 + 4(18.3) - (-162.5) = 407.398 \text{ Kcal}$$

$$\frac{407.398 \text{ Kcal}}{4} = 101.84 \text{ Kcal (enlace C—F)}$$

Para el enlace N-F

$$NF_3 \rightarrow N + 3F$$

$$\Delta H = 85.565 + 3(18.3) - (-27.2) = 167.665 \text{ Kcal}$$

$$167.665 \text{ Kcal}/3 = 55.88 \text{ Kcal (enlace N—F)}$$

Para el enlace O-F

$$OF_2 \rightarrow O + 2F$$

$$\Delta H = 59.159 + 2(18.3) - 5.5 = 90.259 \text{ Kcal}$$

$$90.259 \text{ Kcal}/2 = 45.129 \text{ Kcal (enlace O—F)}$$

Y finalmente para el enlace H-F

$$HF \rightarrow H + F$$

$$\Delta H = 52.089 + 18.3 - (-64.2) = 134.58 \text{ Kcal (enlace H—F)}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

7-34. Con los datos de la tabla 7-3 y los calores de formación (kcal/mol) a 25°C de los compuestos gaseosos:

Compuesto	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
ΔH_f^0	−17.889	−20.236	12.496	54.194

calcular la energía de enlace de:
a) el enlace simple C-C en C_2H_6
b) el enlace doble C=C en C_2H_4
c) el enlace triple C≡C en C_2H_2

---

a) El ΔH de la reacción:

$$C_2H_6 \rightarrow 2C + 6H$$

es, utilizando la tabla 7-3 y los datos del enunciado:

$$\Delta H = 2(171.698) + 6(52.089) - (-20.236) = 676.166 \text{ Kcal} \quad \text{(VII-35)}$$

Por otra parte, el ΔH de la reacción:

$$CH_4 \rightarrow C + 4H$$

es, con la tabla 7-3 y los datos del problema:

$$\Delta H = 171.698 + 4(52.089) - (-17.889) = 397.943 \text{ Kcal}$$

La energía 397.943 kcal es la energía que poseen los cuatro enlaces C-H del CH_4; de aquí que 397.943/4 = 99.485 kcal es la energía de un enlace C-H. Como el C_2H_6 tiene seis enlaces C-H y un sólo enlace C-C, si restamos a (VII-35), que es la energía de seis enlaces C-H y uno C-C, la cantidad 6(99.485) tendremos la energía de un enlace C-C en el C_2H_6. Realizando las operaciones encontramos:

$$\Delta H_{C_2H_6} - 6\Delta H_{C\text{-}H} = 676.166 - 6(99.485) = 79.25 \text{ Kcal (enlace C—C en } C_2H_6)$$

b) La reacción:

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 4H$$

tiene un ΔH

$$\Delta H = 2(171.698) + 4(52.089) - 12.496 = 539.256 \text{ Kcal} \quad \text{(VII-36)}$$

Como el C_2H_4 tiene cuatro enlaces C-H, si restamos a (VII-36) la energía que esto representa tendremos:

$$539.256 - 4(99.485) = 141.316 \text{ Kcal}$$

que es la energía de un enlace doble C = C en el C_2H_4

c) De igual manera que en (a) y (b) para el enlace triple C≡C en C_2H_2:

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + 2H$$

$$\Delta H = 2(171.698) + 2(52.089) - 54.194 = 393.38 \text{ Kcal}$$

$$393.38 - 2(99.485) = 194.41 \text{ Kcal (enlace C≡C en } C_2H_2).$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

VIII

Introducción a la segunda ley de la termodinámica

8-1. a) Considérese la máquina imposible que, conectada a una única fuente de calor, produce trabajo neto en el medio ambiente. Acoplar esta máquina imposible a una ordinaria de Carnot para obtener el "horno-refrigerador".

b) Acoplar el "horno-refrigerador" a una máquina de Carnot ordinaria de tal manera que se produzca trabajo en un ciclo isotérmico.

Este problema pretende en realidad demostrar que las formulaciones de Kelvin-Plank y Celsius para la segunda ley son equivalentes. Para tenerlas presentes, las enunciamos a continuación.

Kelvin-Plank (KP); toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de absorber calor de una sola fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Clausius; toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de extraer calor de un cuerpo frío para transferirlo a uno caliente, es imposible.

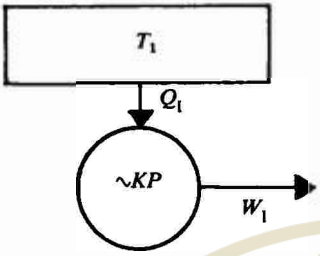
Al resolver este problema, demostraremos que el primer enunciado implica el segundo, y viceversa: $KP \longleftrightarrow C$.

La demostración se lleva a cabo aprovechando que $KP \longleftrightarrow C$ es tautológicamente equivalente a $\sim C \longleftrightarrow \sim KP$, donde $\sim$ significa negación. La demostración de la doble implicación se hace comprobándola en cada dirección, en cada uno de los incisos, (a) y (b).

a) Se da por un hecho que una máquina que viola el principio de Kelvin-Plank es posible ($\sim KP$) y se pide, acoplando a ésta una de Carnot, construir un "horno-refrigerador", que viola el enunciado de Clausius ($\sim C$).

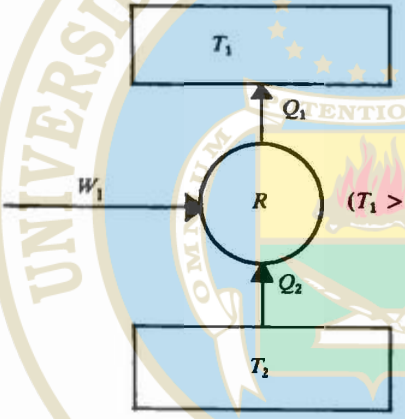
En lo que sigue de este problema, escribiremos Q y W para especificar las magnitudes de calores y trabajos, teniendo cuidado de indicar con flechas las direcciones de flujo.

Representaremos a la máquina que viola el principio de Kelvin-Plank (figura 8-2 del texto de Castellan) como



(Un balance indica que $Q_1 = W_1$)

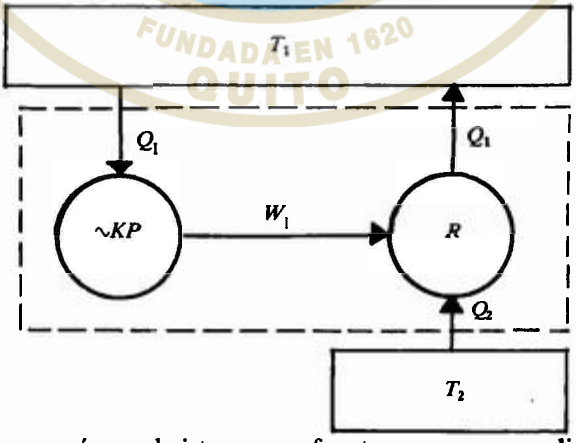
y la acoplaremos a una de Carnot trabajando en sentido inverso (refrigerador de Carnot). Se introducirá al refrigerador exactamente el trabajo W_1 que sale de la primera máquina. Representamos pues al refrigerador como:



Como se demuestra en el texto de Castellan $Q_1 > Q_2$

Además, un balance demuestra que $W_1 + Q_2 = Q_1$

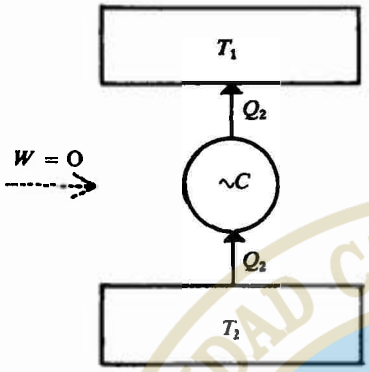
Acoplando ambas máquinas, tenemos el diagrama:



Un balance de energía en el sistema con frontera punteada indica que $W = 0$ (no se produce trabajo) y $Q_1 + Q_2 = Q_1$.

Esta máquina (sistema dentro de la frontera punteada), toma de la fuente fría un calor Q_2 y lo transporta a la fuente caliente, pues $Q_2 = Q_1 - Q_I$ = calor cedido a la fuente caliente.

Mediante un diagrama simplificado, ésta máquina puede representarse como:

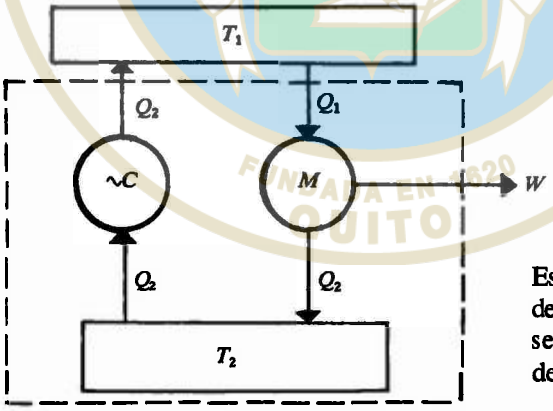


$(T_1 > T_2)$
"horno refrigerador"

y viola el principio de Clausius, pues podría decirse que es un refrigerador que funciona sin trabajo de compresión, $W_{comp} = 0$.

b) Partiendo de la hipótesis de que una máquina que viola el principio de Clausius (el "horno-refrigerador") existe, se nos pide acoplar una máquina de Carnot (M) para obtener una que tome calor de una sola fuente (isotérmica) y produzca trabajo.

Este problema es muy simple, pues es suficiente conectar $\sim C$ (del diagrama anterior), substituyendo la varilla metálica en la figura 8-2 del texto, es decir,



Esta es como una máquina de Carnot, pero sin una segunda fuente a T_2, es decir, como si $Q_2 = 0$.

La máquina rodeada por la frontera punteada es entonces una donde se toma calor $(Q_1 - Q_2)$ de una sola fuente a T_1 para producir únicamente trabajo en un ciclo isotérmico, lo que viola el príncipio de Kelvin-Plank. De los incisos (a) y (b) hemos demostrado:

$$a)\ (\sim KP \rightarrow \sim C) \quad b)(\sim C \rightarrow \sim KP) \quad \rightarrow (KP \longleftrightarrow C)$$

8-2. ¿Cuál es la máxima eficiencia posible de una máquina térmica que tiene como fuente caliente agua bajo presión en ebullición a 125°C y una fuente fría a 25°C?

Emplearemos la expresión (8-22) del texto de Castellan, de donde es evidente que la eficiencia de una máquina no depende en absoluto del material empleado en el ciclo, sino de las temperaturas de las fuentes;

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(VIII-1)}$$

Sustituyendo las temperaturas absolutas, $T_1 = 125 + 273.15 = 398.15°K$ y $T_2 = 25 + 273.15 = 298.15°K$, obtenemos mediante (VIII-1),

$$\epsilon = 0.2512$$

8-3. Un refrigerador es accionado mediante un motor de 1/4 Hp (1 Hp = 10.688 kcal/min). Si el interior de la caja debe estar a -20°C, en contra de una temperatura exterior máxima de 35°C, ¿cuál es la máxima pérdida de calor en la caja (cal/min) que se puede tolerar si el motor funciona continuamente? Supóngase que el coeficiente de rendimiento es el 75% del valor para una máquina reversible.

La expresión para la eficiencia de un refrigerador es:

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

lo cual puede derivarse a partir de su definición, que es,

$$\eta = \frac{Q_2}{-W} \qquad \text{(VIII-2)}$$

Estas relaciones son válidas para máquinas reversibles y en nuestro caso deberán ser multiplicadas por un factor de 0.75 para aplicarlas en este problema. El trabajo que se realiza sobre el fluido refrigerante es, por minuto,

$$W = \frac{-10688 \frac{\text{cal}}{\text{min}}}{4} = -2672 \text{ cal/min}$$

Despejando Q_2 de la ecuación (VIII-2), incluyendo el factor de 0.75, tenemos

$$Q_2 = 0.75 \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right) (-W)$$

Sustituyendo los valores conocidos para W, T_1 y T_2, obtenemos finalmente

$$Q_2 = 0.75 \left(\frac{3.1}{5.5} \right) (2672 \text{ cal/min}) = 9224 \text{ cal/min}$$

que es el máximo tolerable de pérdidas por minuto, pues es la cantidad de calor que puede extraerse, por minuto, de la caja para mantener esa diferencia de temperatura con el exterior.

8-4. a) Supongamos que se escoge la eficiencia de una máquina reversible como propiedad termométrica para una escala termodinámica de temperatura. La fuente fría tiene una temperatura fija. Medir la eficiencia de la máquina con la fuente caliente a 0°C, temperatura de hielo, y con la fuente caliente a temperatura de vapor, 100°C. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas, t en esta escala y las temperaturas termodinámicas comunes, T?

b) Supóngase que la fuente caliente tiene una temperatura fija y que definimos la escala de temperatura midiendo la eficiencia con la fuente fría a la temperatura de vapor y a la temperatura de hielo. Hallar la relación entre t y T para este caso. (Escoger 100° entre las temperaturas de vapor y hielo).

Sea t_o la temperatura de la fuente fría (T_o en la escala absoluta), la cual recibe una cantidad de calor Q_o fija y sea t la de la fuente caliente (T absoluta), que pierde un calor Q.

La eficiencia es, por definición

$$\epsilon = 1 + \frac{Q_o}{Q}$$

la que puede expresarse, como en la ecuación (VIII-1), de acuerdo a

$$\epsilon = 1 - \frac{T_o}{T} = \frac{T - T_o}{T} \qquad \text{(VIII-3)}$$

La nueva escala termométrica se definirá empleando a ϵ como propiedad termométrica y partiendo en 100 porciones entre las temperaturas de vapor y hielo. Por lo tanto, emplearemos la ecuación (6-2) del texto de Castellan, o sea

$$t = \frac{\epsilon - \epsilon_o}{\epsilon_{100} - \epsilon_o} 100 \qquad \text{(VIII-4)}$$

El valor para ϵ_0 se obtienen de (VIII-3) para $T = 273.15°K$, que equivale a $t = 0°$. Igualmente, ϵ_{100} puede obtenerse de (VIII-3) con $T = 373.15°K$, que corresponderá a $t = 100°$. Sustituyendo ambos valores en (VIII-4), tenemos

$$t = \frac{\left[\left(\frac{T - T_c}{T}\right) - \left(\frac{273.15 - T_c}{273.15}\right)\right] 100}{\left(\frac{373.15 - T_c}{373.15}\right) - \left(\frac{273.15 - T_c}{273.15}\right)}$$

Haciendo simplificaciones,

$$t = \frac{\frac{273.15(T - T_c) - T(273.15 - T_c)}{T} \cdot 100}{\frac{273.15(373.15 - T_c) - 373.15(273.15 - T_c)}{373.15}} = \frac{T_c\,(T - 273.15)373.15(100)}{T_c(373.15 - 273.15)T}$$

alcanzamos finalmente el resultado deseado

$$t = 373.15\left(1 - \frac{273.15}{T}\right)$$

b) Ahora la temperatura fija es la de la fuente caliente, que llamaremos t_1 (T_1 en la escala absoluta), y la variable será t, la de la fuente fría (T en la otra escala).

La ecuación para la eficiencia (VIII-3) se convierte ahora en

$$\epsilon = 1 - \frac{T}{T_1} = \frac{T_1 - T}{T_1} \qquad \text{(VIII-5)}$$

Entonces, similarmente al inciso (a), empleando (VIII-5), obtenemos

$$\epsilon_0 = \frac{T_1 - 273.15}{T_1}$$

$$\epsilon_{100} = \frac{T_1 - 373.15}{T_1}$$

Reemplazando estas expresiones en (VIII-4),

$$t = \frac{\left[\left(\frac{T_1 - T}{T_1}\right) - \left(\frac{T_1 - 273.15}{T_1}\right)\right] 100}{\left(\frac{T_1 - 373.15}{T_1}\right) - \left(\frac{T_1 - 273.15}{T_1}\right)} = \frac{(273.15 - T)\,100}{(-100)}$$

llegamos al resultado,

$$t = T - 273.15$$

8.5. a) El helio líquido hierve a 4°K, y el hidrógeno líquido a 20°K. ¿Cuál es la eficiencia de una máquina térmica reversible que opera entre fuentes de calor a estas temperaturas?

b) Si queremos obtener la misma eficiencia de (a) para una máquina térmica con fuente fría a temperatura ambiente, 300°, ¿cuál debe ser la temperatura de la fuente caliente?

---

a) La eficiencia de esta máquina térmica reversible puede fácilmente calcularse usando (VIII-1); sustituyendo los valores:

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{20-4}{20} = 0.8 \quad : \quad \epsilon = 80\%$$

b) De la expresión (VIII-1) despejamos T_1 y obtenemos:

$$T_1 = \frac{-T_2}{\epsilon - 1}$$

de donde:

$$T_1 = \frac{-300}{0.8 - 1} = 1500°\text{K}$$

8.6. Considérese el siguiente ciclo, utilizando un mol de gas ideal, inicialmente a 25°C y 1 atm de presión.

Etapa 1. Expansión isotérmica contra presión de cero hasta duplicar el volumen (expansión de Joule).

Etapa 2. Compresión isotérmica reversible a 1/2 atm a 1 atm.

a) Calcular el valor de $\oint dQ/T$; obsérvese que el signo concuerda con (8-40).

b) Calcular ΔS para la etapa 2.

c) Sabiendo que en el ciclo, $\Delta S_{ciclo} = 0$, hallar ΔS para la etapa 1.

d) Demostrar que ΔS para la etapa 1 no es igual a Q para la etapa 1 dividida por T.

---

a) La integral $\oint \delta Q/T$ puede escribirse en dos partes como:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Para la primera integral (etapa 1) como el proceso es isotérmico $\Delta E = 0$; además, como la expansión es contra una presión de oposición de cero el trabajo $W = 0$; de aquí que, usando la primera ley de la termodinámica $Q = 0$ y entonces $dQ = 0$. Para la segunda integral (etapa 2), como la compresión es isotérmica $\Delta E = 0$ y $Q = W$; como el gas es ideal podemos escribir:

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = \int_2^1 \frac{dW}{T} = \int_2^1 \frac{PdV}{T} = \int_2^1 \frac{RTdV}{TV} =$$

$$\int_2^1 R\frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1}{V_2} = R \ln \frac{V_1}{2V_1} = -R \ln 2$$

de donde:

$$\oint \frac{dQ}{T} = -R \ln 2$$

que es negativo. Entonces, de acuerdo con la ecuación (8-40) del texto de Castellan el ciclo es irreversible.

b) Usando la ecuación (8-39) del texto de Castellan la dS para la etapa 2 es simplemente:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

y entonces, al igual que en el inciso (a), tenemos:

$$\Delta S_2 = -R \ln 2$$

c) Si el $\Delta S_{ciclo} = 0$, entonces:

$$\Delta S_{ciclo} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2; \Delta S_1 = -\Delta S_2$$

de donde, usando el resultado del inciso (b) tenemos:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

d) Del inciso (c) sabemos que para la etapa 1:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

y el cociente $Q/T = 0$ ya que $Q = 0$; entonces como:

$$R \ln 2 \neq 0$$

resulta que ΔS para la etapa 1 no es igual a Q (etapa 1)/T.

IX

Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica

9.1. ¿Cuál es la variación de entropía si la temperatura de un mol de gas ideal aumenta de 100°K a 300°K, $\bar{C}_v = (3/2)R$,
a) si el volumen es constante?
b) si la presión es constante?
c) ¿Cuál sería la variación de la entropía si se utilizan tres moles en vez de uno?

---

a) Emplearemos la ecuación (9-45) del texto, expresada para un mol de sustancia:

$$d\bar{S} = \frac{Cv}{T}\,dT + \frac{P}{T}\,d\bar{V} \qquad \text{(IX-1)}$$

Si el volumen es constante, $d\bar{V} = 0$ y entonces (IX-1) se reduce a

$$d\bar{S} = \frac{Cv}{T}\,dT$$

Integrando esta expresión de la temperatura T_1 a T_2,

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}v \ln\frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(IX-2)}$$

y sustituyendo valores, alcanzamos el resultado

$$\Delta\bar{S} = \frac{3}{2}\left(1.987\ \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}\right)\ln\frac{300}{100} = 3.274\ \text{u.e./mol}$$

b) Ahora emplearemos la ecuación

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}p}{T}\,dT - \frac{\bar{V}}{T}\,dP \qquad \text{(IX-3)}$$

válida también para un mol de substancia.

Si la presión es constante, $dP = 0$ y podemos integrar (IX-3) entre dos temperaturas T_1 y T_2, resultando

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(IX-4)}$$

Como para un gas ideal $Cp = Cv + R = (5/2)R$, sustituyendo las temperaturas del enunciado, obtenemos:

$$\Delta \bar{S} = \frac{5}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}\right) \ln \frac{300}{100}$$

$$\Delta \bar{S} = 5.457 \text{ u.e./mol}$$

c) La entropía es una propiedad extensiva de los sistemas, así que si el número de moles se triplica, ésta debe triplicarse. Para los casos de los incisos (a) y (b) tendríamos entonces:

A volumen constante	$\Delta S = 3\Delta \bar{S} = 9.82$ u.e.
A presión constante	$\Delta S = 3\Delta \bar{S} = 16.37$ u.e.

9-2. Un sólido monoatómico tiene una capacidad calorífica $Cp = 6.2$ cal grad^{-1} mol^{-1}. Calcular el aumento de entropía de un mol de este sólido si la temperatura aumenta, a presión constante, de 300°K a 500°K.

Dado que la ecuación (IX-3) es válida para cualquier sustancia y no solo para un gas ideal, emplearemos su forma integrada a presión constante (ecuación (IX-4)) para la resolución de este problema. Sustituyendo en (IX-4) los datos, obtenemos

$$\Delta \bar{S} = (6.2 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}) \ln \frac{500}{300}$$

$$\Delta \bar{S} = 3.167 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

9-3. Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = (3/2)R$, se lleva desde 0°C y 2 atm a −40°C y 0.4 atm. Calcular ΔS para este cambio de estado.

Utilizando la ecuación (9-49) del texto de Castellan, es decir

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}p}{T}dT - \frac{R}{p}dp \qquad \text{(IX-5)}$$

la que podemos integrar del estado 1 (caracterizado por T_1 y P_1) al estado 2 (con T_2 y P_2), para obtener

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad \text{(IX-6)}$$

Reemplazando en (IX-6) los datos del enunciado y el hecho de que $Cp = (5/2)R$ para un gas ideal, tenemos

$$\Delta\bar{S} = \frac{5}{2}\left(1.987\ \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right)\ln\frac{233.15}{273.15} - \left(1.987\ \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right)\ln\frac{0.}{2^4}$$

$$\Delta\bar{S} = -0.786 + 3.198 = 2.412\ \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

---

9 4. Un mol de un gas ideal se expande isotérmicamente hasta duplicar su volumen inicial.
a) Calcular ΔS.
b) ¿Cuál sería el valor de ΔS si se duplicaran isotérmicamente cinco moles de un gas ideal?

Empleando la ecuación (9-46) del texto de Castellan;

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}v}{T}dT + \frac{R}{\bar{V}}dV \qquad \text{(IX-7)}$$

y simplificando, ya que T es constante, ésta puede integrarse de V_1 a V_2 para obtener

$$\Delta\bar{S} = R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(IX-8)}$$

Y aprovechando que $\bar{V}_2 = 2\bar{V}_1$, obtenemos

$$\Delta\bar{S} = \left(1.987\ \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right)(\ln 2) = 1.377\ \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) Para $n = 5$, puesto que S es una variable extensiva,

$$\Delta S = 5\Delta\bar{S} = 6.886\ \text{u.e.}$$

9-5. a) ¿Cuál es la variación de entropía si un mol de agua se calienta a presión constante desde 0°C hasta 100°C; Cp = 18.0 cal grad^{-1}mol^{-1}?

b) La temperatura de fusión es 0°C y el calor de fusión es 1.4363 kcal/mol. La temperatura de ebullición es 100°C y el calor de vaporización 9.7171 kcal/mol. Calcular ΔS para la transformación: hielo (0°C, 1 atm) → vapor (100°C, 1 atm).

---

a) Emplearemos nuevamente la ecuación (IX-3), que a presión constante integra a (IX-4). Tenemos entonces, para el agua líquida:

$$\Delta \bar{S} = \left(18 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}\right) \ln \frac{373.15}{273.15} = 5.615 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) La transformación completa

hielo (0°K, 1 atm) → vapor (100°C, 1 atm)

puede escribirse en tres etapas:

i) hielo (0°C, 1 atm) → líquido (0°C, 1 atm)
ii) líquido (0°C, latm) → líquido (100°C, 1 atm)
iii) líquido (100°C, 1 atm) → vapor (100°C, 1 atm)

En el inciso (a) se ha calculado el cambio de entropía para la etapa ii), restando calcular el correspondiente cambio para la fusión, i), y la vaporización, iii).

Para la primera etapa emplearemos la ecuación (9-6) del texto, que es

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T_m} \qquad \text{(IX-9)}$$

Sustituyendo los datos para la temperatura y calor de fusión, obtenemos

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{1436.3 \text{ cal/mol}}{273.15\text{°K}} = 5.258 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Para la tercera etapa, usando la ecuación (9-5) del texto:

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T_b} \qquad \text{(IX-10)}$$

y reemplazando los datos, tenemos

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{9717.1 \text{ cal/mol}}{373.15\text{°K}} = 26.041 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Finalmente, sumando los cambios de entropía para las tres etapas tenemos el $\Delta\bar{S}$ de la transformación completa, o sea

$$\Delta\bar{S} = 5.258 + 5.615 + 26.041$$

$$\Delta\bar{S} = 36.914 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

9-6. Si en la temperatura de ebullición, 35°C, el calor de vaporización del MoF_6 es 6.0 kcal/mol, calcular $\Delta\bar{S}_{vap}$.

Emplearemos nuevamente la ecuación (IX-10), reemplazando los datos,

$$\Delta\bar{S}_{vap} = \frac{6000 \text{ cal/mol}}{308.15°\text{K}} = 19.471 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

9-7. a) A la temperatura de transición, 95.4°C, el calor de transición de azufre rómbico a monoclínico es 0.09 kcal/mol. ¿Cuál es la entropía de transición?

b) En la temperatura de fusión, 119°C, el calor de fusión del azufre monoclínico es 0.293 kcal/mol. Calcular la entropía de fusión.

c) Los valores dados en (a) y (b) son para un mol de S, o sea, para 32 g; sin embargo, la molécula de azufre cristalino y líquido es S_8. Convertir los valores dados en (a) y (b) a los correspondientes para S_8. Los valores resultantes son más representativos de las magnitudes comunes para las entropías de fusión y transición.

---

a) La entropía de transición está dada por la ecuación (9-7) del texto de Castellan, que indica

$$\Delta\bar{S} = \frac{\Delta\bar{H}}{T_e} \qquad \text{(IX-11)}$$

donde $\Delta\bar{H}$ es el calor molar de transición a T_e (temperatura de equilibrio). Reemplazando los datos en (IX-11), obtenemos

$$\Delta\bar{S}_{(\text{rómbico-monoclínico})} = \frac{90 \text{ cal/mol}}{368.55°\text{K}} = 0.244 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol S}}$$

b) Empleando ahora (IX-9), tenemos

$$\Delta\bar{S}_{fus} = \frac{293 \text{ cal/mol}}{392.15^\circ\text{K}} = 0.747 \text{ u.e./mol } S$$

c) Ya que la masa de un mol de S_8 es ocho veces mayor que aquella de un mol de S, los resultados para las entropías de transición y fusión serán:

$$\Delta\bar{S} = 0.244 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S}\left(\frac{8 \text{ mol } S}{1 \text{ mol } S_8}\right) = 1.952 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S_8}$$

$$\Delta\bar{S}_{fus} = 0.747 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S}\left(\frac{8 \text{ mol } S}{1 \text{ mol } S_8}\right) = 5.976 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S_8}$$

9-8. Un mol de hidrógeno gaseoso es calentado a presión constante desde 300°K hasta 500°K. Calcular la variación de entropía para esta transformación con base en los datos de capacidades caloríficas de la tabla 7-2.

A presión constante, la ecuación (IX-3) se simplifica a

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}p}{T}\,dT$$

de donde

$$\Delta\bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}p}{T}\,dT$$

De la tabla 7-2 del texto, tenemos, para el hidrógeno,

$$\bar{C}p = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3}T + 4.808 \times 10^{-7}T^2 (\text{cal grad}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

lo que sustituído en la integral conduce al resultado

$$\Delta\bar{S} = \int_{300}^{500} \frac{6.9469}{T}\,dT - 0.1999 \times 10^{-3}\int_{300}^{500} dT + 4.808 \times 10^{-7}\int_{300}^{500} T\,dT$$

$$\Delta\bar{S} = 6.9469 \ln\frac{500}{300} - 0.1999 \times 10^{-3}(500 - 300) + 4.808 \times 10^{-7}\left(\frac{500^2}{2} - \frac{300^2}{2}\right)$$

$$\Delta\bar{S} = 3.547 \text{ u.e./mol}$$

9-9. Un mol de gas ideal, inicialmente a 25°C, se expande:
a) isotérmicamente y reversiblemente desde 20 a 40 litros/mol, y
b) isotérmicamente e irreversiblemente contra una presión de oposición cero (expansión de Joule) desde 20 a 40 litros/mol. Calcular ΔE, ΔS, Q y W para (a) y (b). Obsérvese la relación entre ΔS y Q en (a) y en (b).

a) Ya que la expansión es isotérmica,

$$\Delta E = 0$$

Empleando (IX-8) para el cálculo del cambio de entropía, obtenemos

$$\Delta S = \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}\right) \ln\frac{40}{20} = 1.377 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Utilizando ahora la primera ley, puesto que $\Delta E = 0$, $Q = W$, y mediante la ecuación (7-6) del texto, se tiene

$$W = RT \ln\frac{V_2}{V_1} = \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}}\right)(298.15\text{°K}) \ln\frac{40}{20} = 410.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

y entonces

$$Q = 410.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Acerca de la relación entre ΔS y Q, puesto que éste es un proceso reversible, de la definición de entropía, $dS = dQ_{rev}/T$, debemos tener

$$\Delta S = Q_{rev}/T$$

como es el caso, pues

$$(410.64)/(298.15) = 1.377$$

b) Nuevamente, como la expansión es isotérmica,

$$\Delta E = 0$$

Además, en una expansión de Joule no se desarrolla trabajo

$$W = 0$$

y entonces, como por la primera ley $Q = \Delta E + W$,

$$Q = 0$$

El cambio de entropía para este proceso debe ser idéntico al del inciso (a) pues los estados inicial y final son los mismos y S es una función de estado, o sea que

$$\Delta S = 1.377 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Este segundo proceso es irreversible, y debe satisfacer la desigualdad de Clausius,

$$\Delta \bar{S} > \frac{Q}{T}$$

como es el caso.

9-10. a) Un mol de gas ideal, $Cv = (3/2)R$, se expande adiabática y reversiblemente: estado inicial 300°K, 1 atm; estado final 0.5 atm. Calcular Q, W, ΔE y ΔS.

b) El mismo gas, inicialmente a 300°K y 1 atm, se expande adiabáticamente contra una presión de oposición constante igual a la presión final, 0.5 atm. Calcular Q, W, ΔE y ΔS.

Puesto que la expansión es adiabática,

$$Q = 0$$

y el proceso es reversible, $\Delta S = Q_{rev}/T$, entonces

$$\Delta \bar{S} = 0$$

Empleando la ecuación integrada (IX-6) para obtener la temperatura final T_2,

$$\Delta \bar{S} = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

de donde

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{1}{pC}(\Delta S + R \ln \frac{p_2}{p_1})$$

Sustituyendo valores obtenemos

$$\ln T_2 = \ln 300 + \frac{2}{5(1.987)}(0 + 1.987 \ln \frac{0.5}{1}) = 5.4265 \quad ; \quad T_2 = 227.36°K$$

y entonces ΔE puede calcularse como

$$\Delta\bar{E} = \bar{C}v\Delta T = \frac{3}{2}\left(1.987\ \frac{\text{cal}}{\text{mol °K}}\right)(227.36°\text{K} - 300°\text{K}) = -216.5\ \text{cal/mol}$$

Finalmente, por la primera ley, tendremos

$$W = 216.5\ \text{cal/mol}$$

b) Por tratarse también de una expansión adiabática,

$$Q = 0$$

Aprovechando la primera ley, $\Delta E = -W$, pero en este caso

$$E = \bar{C}v(T_2 - T_1) \quad \text{y} \quad W = p_{op}(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$$

o sea que

$$Cv(T_2 - T_1) = -p_{op}(\bar{V}_2 - V_1) \qquad \text{(IX-12)}$$

En (IX-12) T_1 es conocida, pero $\bar{V}_1$ debe obtenerse de la ecuación de estado del gas ideal,

$$\bar{V}_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{0.082(300)}{1} = 24.6\ \text{lt/mol}$$

Sustituyendo los datos conocidos en la ecuación (IX-12), obtenemos, cuidando las unidades,

$$2.9805(T_2 - 300) = -0.5(\bar{V}_2 - 246)\left(24.22\ \frac{\text{cal}}{\text{atm-lt}}\right) \qquad \text{(IX-13)}$$

Por otra parte, ya que la presión final es conocida, podemos obtener una segunda relación entre T_2 y $\bar{V}_2$ de la ecuación del gas ideal, es decir

$$0.5\ \bar{V}_2 = 0.082\ T_2 \qquad \text{(IX-14)}$$

Resolviendo el sistema (IX-13) y (IX-14), el resultado para T_2 y $\bar{V}_2$ es:

$$T_2 = 239.96°\text{K} \qquad \bar{V}_2 = 39.35\ \text{lt/mol}$$

Con ello, ΔE se obtiene como

$$\Delta\bar{E} = \frac{3}{2}\left(1.987\ \frac{\text{cal}}{°\text{K mol}}\right)(239.96 - 300)°\text{K} = -178.95\ \text{cal/mol}$$

y por tanto,

$$W = 178.95\ \text{cal/mol}$$

El cambio de entropía para este proceso irreversible puede calcularse como aquel que ocurriría en un proceso reversible que tuviera los mismos estados inicial y final. Entonces, aprovechando la ecuación (IX-7) e integrándola entre los estados 1 y 2,

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}v \ln\frac{T_2}{T_1} + R \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(IX-15)}$$

Sustituyendo valores, obtenemos

$$\Delta\bar{S} = \frac{3}{2}\left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right)\ln\frac{39.96}{300} + \left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right)\ln\frac{39.35}{24.65} = 0.268 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

de donde es claro que la desigualdad de Clausius se cumple.

9-11. De los datos para el grafito: $\bar{S}^\circ_{298.15} = 1.3609$ ue/mol, $\bar{C}p$(cal mol^{-1} grad^{-1}) $= -1.265 + 14.008 \times 10^{-3}T - 103.31 \times 10^{-7}T^2 + 2.751 \times 10^{-9}T^3$. Calcular la entropía molar del grafito a 1500°K.

Al igual que en le problema 9-8, el cambio de entropía en el calentamiento del grafito debe calcularse con la ecuación

$$\Delta\bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}v}{T}\,dT$$

Sustituyendo el $\bar{C}p$ en función de la temperatura, obtenemos

$$\Delta\bar{S} = 1.265\int_{298.15}^{1500}\frac{dT}{T} + 14.008 \times 10^{-3}\int_{298.15}^{1500} dT$$

$$-103.31 \times 10^{-7}\int_{298.15}^{1500} T\,dT + 2.751 \times 10^{-9}\int_{298.15}^{1500} T^2\,dT$$

El resultado de las integrales es pues,

$$\Delta\bar{S} = -1.265\ln\frac{1500}{298.15} + 14.008 \times 10^{-3}(1500 - 298.15)$$

$$-\frac{103.31 \times 10^{-7}}{2}(1500^2 - 298.15^2) + \frac{2.751 \times 10^{-9}}{3}(1500^3 - 298.15^3)$$

$$= 6.6991 \text{ u.e./mol}$$

Finalmente, la entropía molar del grafito a 1500°K será igual a aquella a 298.15°K más el cambio de entropía en el calentamiento, es decir

$$\bar{S}_{1500°K} = \bar{S}^{\circ}_{298.15} + \Delta\bar{S} = 1.3609 + 6.6991$$

$$\bar{S}_{1500°K} = 8.06 \text{u.e./mol}$$

9-42. En el límite, $T = 0°K$, se sabe empíricamente que el coeficiente de expansión térmica de los sólidos, $\alpha \to 0$. Demostrar que, como consecuencia, la entropía es independiente de la presión a 0°K, de tal manera que no son necesarias las especificaciones relativas a la presión en la formulación de la tercera ley.

La ecuación (9-41) del texto de Castellan indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha$$

y, como $\alpha \to 0$ cuando $T \to 0°K$, entonces

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\to 0} \to 0$$

lo cual indica que la entropía permanece constante aunque varíe la presión, en el límite $T \to 0°K$, como quería demostrarse.

9-43. En una botella Dewar (aislamiento adiabático) se agregan 20 g de hielo a $-5°C$ a 30 g de agua a 25°C. Si las capacidades caloríficas son Cp(líquido) = 1.0 gbs/g y Cp(hielo) = 0.5 gbs/g, ¿cuál es el estado final del sistema? H_{fus} = 80 cal/g; 1 gbs = 1 cal/grad. Calcular ΔH y ΔS para la transformación.

Ya que las masas de hielo y agua líquida son semejantes y dado que el calor de fusión es mayor que los calores sensibles, es de esperarse que el estado final del sistema sea una mezcla de agua y hielo a 0°C. Si este es el caso, podemos escribir la transformación como

hielo(20g, -5°C) + agua(30g, 25°C) → hielo(m_h g, 0°C) + agua(m_a g, 0°C)

Escribiremos el proceso completo en tres etapas:

i) hielo(20 g, −5°C) → hielo (20 g, 0°C)

$$\Delta H_1 = m_h C_{p_h} \Delta T_h = (20\text{ g})\left(0.5\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)(5\text{°C}) = 50\text{ cal}$$

ii) agua (30 g, 25°C) → agua (30 g, 0°C)

$$H_2 = m_{liq} C_{p_{liq}} \Delta T_{liq} = (30\text{ g})\left(1\ \frac{\text{cal}}{\text{g °C}}\right)(-25\text{°C}) = -750\text{ cal}$$

iii) hielo (20 g, 0°C) + agua (30 g, 0°C) → hielo (m_h g, 0°C) + agua (m_a g, 0°C)

En este proceso se funden (20− m_h) gramos de hielo, asi que

$$H_3 = (20 - m_h)\Delta H_{fus} = (20 - m_h)(80)\text{ cal.}$$

Ya que el proceso es adiabático y a presión constante,

$$Q = \Delta H = 0$$

Es decir,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

Sustituyendo los valores para los cambios parciales de entalpia, podemos obtener la masa de hielo al equilibrio, o sea

$$50 - 750 + (20 - m_h)80 = 0$$

$$m_h = \frac{900}{80} = 11.25\text{ g}$$

Debido a que la masa total en el sistema es siempre de 50 g, la masa de agua líquida al equilibrio será

$$m_a = 50 - 11.25 = 38.75\text{ g}$$

Por supuesto, de haber resultado falsa la hipótesis inicial de que el estado final seria una mezcla de hielo y agua, alguno de los resultados m_h ó m_a seria negativo, lo cual es falso.

Para calcular el ΔS de la transformación, emplearemos las mismas etapas:

i) $$\Delta S_1 = m_h C_{p_h} \ln(T_2/T_1)_{hielo} = (20\text{g.})(0.5\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})\ \ln\frac{273.15}{268.15}$$

$$\Delta S_1 = 0.1847\text{ u.e.}$$

ii) $S_2 = m_{liq}C_{p_{liq}}\ln(T_2/T_1)_{liq} = (30\text{ g})(1\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})\ \ln\frac{273.15}{298.15} = -2.6273$ u.e.

$$\Delta S_3 = (20 - m_h)(\Delta H_{fus}/Tm) = 8.75\text{ g}(\frac{80\text{ cal/g}}{273\ 15}) = 2.5627\text{ u.e.}$$

Sumando los tres cambios de entropía obtenemos

$$\Delta S = 0.1847 - 2.6273 + 2.5627 = 0.12\text{ u.e.}$$

9-14. ¿Cuántos gramos de agua a 25°C se necesitan en la botella Dewar del problema 9-13 para satisfacer las siguientes condiciones? Calcular la variación de entropía de cada caso.

a) La temperatura final es -2°C; el agua se congela en su totalidad.
b) La temperatura final es 0°C; la mitad del agua se congela.
c) La temperatura final es 0°C; la mitad del hielo se funde.
d) La temperatura final es 10°C; se funde el hielo en su totalidad.

---

a) Emplearemos las cuatro etapas siguientes:

i) hielo (20 g, —5°C) → hielo (20 g, —2°C)

$$\Delta H_1 = 20\text{ g}(0.5\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})(3\text{°C}) = 30\text{ cal}$$

ii) agua (m_a g, 25°C) → agua (m_a g, 0°C)

$$\Delta H_2 = m_a(1\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})(-25\text{°C}) = -25m_a\text{ cal}$$

iii) agua (m_a g, 0°C) → hielo (m_a g, 0°C)

$$\Delta H_3 = m_a(-\Delta H_{fus}) = -80m_a\text{ cal}$$

iv) hielo (m_a g, 0°C) hielo (m_a g, —2°C)

$$\Delta H_4 = m_a(0.5)(-2) = -m_a$$

De la igualdad $\Delta H_{total} = 0$, obtenemos la masa de agua, m_a como

$$0 = 30 + m_a(-25-80-1)$$

$$m_a = \frac{30}{106} = 0.283\text{ g}$$

Con este dato, calculamos los cambios de entropía para cada etapa y, de su suma, el ΔS_{total}:

$$\Delta S_1 = 20\text{ g}\left(0.5\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)\ln\frac{271.15}{268.15} = 0.113\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 0.283\text{ g}\left(1.0\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)\ln\frac{273.15}{298.15} = -0.0248\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 0.283\text{ g}\left(-80\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right)/273.15°\text{K} = -0.0829\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_4 = 0.283\text{ g}\left(0.5\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)\ln\frac{271.15}{273.15} = -0.0010\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.0026\text{ u.e.}$$

b) Ahora son suficientes tres etapas:

i) hielo (20 g, −5°C) → hielo(20 g, 0°C)

$$\Delta H_1 = 50\text{ cal (ver problema 9—13)}$$

ii) agua(m_a g, 25°C) → agua(m_a g, 0°C)

$$\Delta H_2 = m_a\left(1\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)(-25°\text{C}) = -25m_a\text{ cal}$$

iii) agua(m_a/2 g, 0°C) → hielo(m_a/2 g, 0°C)

$$\Delta H_3 = \frac{m_a}{2}\left(-80\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) = -40m_a$$

De $\Delta H_{total} = 0$, obtenemos m_a como

$$50 - m_a(25 + 40) = 0 \quad ; \quad m_a = \frac{50}{65} = 0.7692\text{ g}$$

$$\Delta S_1 = 0.1847\text{ u.e. (del problema 9—13)}$$

Los cambios parciales y total de entropía son, en este caso,

$$\Delta S_2 = 0.7692\text{ g}\left(1.0\ \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right)\ln\frac{273.15}{298.15} = -0.0674\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = \frac{0.7692\text{g}}{2}\left(\frac{-80\text{cal/g}}{273.15°\text{K}}\right) = -0.1126\text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.0047\text{ u.e.}$$

c) En esta ocasión, el tercer paso difiere de aquel del problema anterior, pues ahora

iii) hielo (10 g, 0°C) → agua (10 g, 0°C)

$$\Delta H_3 = 10\text{ g}(80\text{ cal/g}) = 800\text{ cal}$$

La masa de agua se obtiene nuevamente de la conservación de entalpia, o sea

$$50 - 25m_a + 800 = 0 \quad ; \quad m_a = \frac{850}{25} = 34\,\text{g}$$

En cuanto a los cambios de entropía, tenemos

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 34 \text{ g } (1\frac{\text{cal}}{\text{g°C}}) \ln\frac{273.15}{298.15} = -2.9776 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 10 \text{ g } (\frac{80 \text{ cal/g}}{273.15}) = 2.9288 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.1359 \text{ u.e.}$$

d) Tenemos las cuatro etapas siguientes:

i) igual que los incisos anteriores, $\Delta H_1 = 50$ cal

ii) hielo (20 g, 0°C) → agua (20 g, 0°C)

$$\Delta H_2 = 20 \text{ g } (80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}) = 1600 \text{ cal}$$

iii) agua (20 g, 0°C) → agua (20 g, 10°C)

$$\Delta H_3 = 20 \text{ g } (1 \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})(10°\text{C}) = 200 \text{ cal}$$

iv) agua (m_a g, 25°C) → agua (m_a g, 10°C)

$$\Delta H_4 = m_a(1 \frac{\text{cal}}{\text{g°C}})(-15°\text{C}) = -15m_a \text{ cal}$$

La masa de agua, m_a se obtiene ahora como

$$50 + 1600 + 200 - 15\, m_a = 0$$

$$m_a = \frac{1850}{15} = 123.33 \text{ g}$$

Finalmente, los cambios de entropía son:

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 20 \text{ g } \left(\frac{80 \text{ cal/g}}{273.15}\right) = 5.8576 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 20 \text{ g } \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g°C}}\right) \ln \frac{283.15}{273.15} = 0.7191 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_4 = 123.33 \text{ g } \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g °C}}\right) \ln \frac{283.15}{298.15} = -6.3664 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.395 \text{ u.e.}$$

9-15. Para el agua líquida a 25°C, $\alpha = 2.0 \times 10^{-4}$ grad^{-1}; se puede tomar la densidad como 1 g/cm^3. Se comprime isotérmicamente un mol de agua a 25°C desde 1 atm hasta 1000 atm. Calcular ΔS.

a) Suponiendo que el agua es incompresible, esto es, $\beta = 0$.

b) Suponiendo que $\beta = 4.53 \times 10^{-5}$ atm^{-1}.

---

a) La ecuación (9-41) del texto de Castellan indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha$$

Integrando esta expresión desde P_1 hasta P_2 tenemos

$$\Delta S = -V\alpha(p_2 - p_1) \qquad \text{(IX-16)}$$

Conociendo la densidad del agua, podemos calcular el volumen que ocupa una mol de agua como

$$V = \frac{18 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18 \text{ cm}^3\text{/mol}$$

y entonces, sustituyendo valores en (IX-16) tenemos que para la compresión isotérmica el ΔS es

$$\Delta S = -18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} (2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1})(1000 - 1) \text{ atm} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.0871 \text{ u.e./mol}$$

b). Para este caso emplearemos la ecuación (9-32) del texto de Castellan que indica

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$$

Integrando esta expresión desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2 tenemos que el ΔS es

$$\Delta S = \frac{\alpha}{\beta}(V_2 - V_1) \qquad \text{(IX-17)}$$

Para calcular el volumen V_2, podemos hacer uso de la ecuación (9-3) del texto de Castellan escrita como

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta$$

donde, integrando obtenemos

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = -\beta(p_2 - p_1) \qquad \text{(IX-18)}$$

Sustituyendo valores el volumen V_2 es entonces

$$\ln\frac{V_2}{18} = -4.53 \times 10^{-5}(1000-1) \quad ; \quad V_2 = 17.2035 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Empleando ahora este valor para V_2 y los datos del problema en (IX-17) tenemos que el cambio de entropía ΔS es

$$\Delta S = \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}}{4.53 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} (17.2035 - 18) \text{ cm}^3/\text{mol} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.08512 \text{ u.e./mol}$$

9-16. Para el cobre, a 25°C, $\alpha = 0.492 \times 10^{-4}$ grad^{-1} y $\beta = 0.78 \times 10^{-6}$ atm^{-1}; la densidad es 8.92 g/cm^3. Calcular ΔS para la compresión de un mol de cobre desde 1 atm hasta 1000 atm bajo las mismas condiciones del problema 9-15.

---

a) Suponiendo que el cobre es incompresible, esto es, $\beta = 0$, el procedimiento a seguir es análogo al del problema 9-15 inciso (a); el volumen que ocupa una mol de cobre es

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{63{:}54 \text{ g/mol}}{8.92 \text{ g/cm}^3} = 7.1233 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y sustituyendo valores en (IX-16), el ΔS es

$$\Delta S = -7.1233 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} (0.492 \times 10^{-4} \text{grad}^{-1})(1000-1)\text{atm} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.008479 \text{ u.e./mol}$$

b) De la misma manera que en el problema 9-15 inciso (b), podemos calcular el volumen V_2 empleando (IX-18):

$$\ln \frac{V_2}{7.1233} = -0.78 \times 10^{-6}(1000-1) \quad ; \quad V_2 = 7.1177 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y sustituyendo valores en (IX-17) tenemos

$$\Delta S = \frac{0.492 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}}{0.78 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} (7.1177 - 7.1233) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.008475 \text{ u.e./mol}$$

9-17. Demostrar que $(\partial\alpha/\partial p)_T = -(\partial\beta/\partial T)_p$.

Este problema es idéntico al problema 5-8, por lo que se remite al lector a la solución proporcionada en el capítulo V.

9-18. Considere la expresión:

$$dS = \frac{Cp}{T} dT - V\alpha dP$$

Supóngase que para el agua $\beta = 4.53 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, $\bar{V} = 18$ cm^3/mol, $C_p = 18$ cal/grad.mol, y $\alpha = 2.0 \times 10^{-4}$ grad^{-1}. Calcular la disminución de temperatura si el agua a 25°C y 1000 atm de presión es llevada reversible y adiabáticamente a 1 atm de presión.

Para un proceso reversible la difrencial de entropía es:

$$dS = \frac{dQ_{Rev}}{T}$$

Si además, el proceso es adiabático tenemos que $dQ_{rev} = 0$ y entonces $dS = 0$; con ello, la expresión del enunciado se reduce a

$$\frac{Cp}{T}\, dT = V\alpha dp$$

que, integrando da

$$Cp \ln\frac{T_2}{T_1} = V\alpha(p_2 - p_1)$$

Sustituyendo valores, la temperatura T_2 es:

$$18 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}} \ln\frac{T_2}{298.15} = 18\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} 1 \times 2.0 \times 10^{-4}\ \text{grad}^{-1}(1-1000)\ \text{atm}$$

$$\times\ 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}} \qquad T_2 = 296.709\ ^\circ\text{K}$$

de donde podemos calcular la disminución de temperatura que ocurre en el proceso como:

$$\Delta T = 298.15 - 296.709$$

$$\Delta T = 1.441\ ^\circ\text{K}$$

9-19. Para el zinc metálico se dan en la tabla los valores de $\bar{C}p$ como una función de la temperatura. Calcular S^0 para el zinc a 100°K.

T (°K)	$\bar{C}_p$ (cal/grad.mol)	T (°K)	$\bar{C}_p$ (cal/grad.mol)	T (°K)	$\bar{C}_p$ (cal/grad.mol)
1	0.000172	10	0.0391	50	2.671
2	0.000437	15	0.172	60	3.250
4	0.000906	20	0.406	70	3.687
4	0.00172	25	0.766	80	4.031
6	0.00453	30	1.187	90	4.328
8	0.0150	40	1.953	100	4.578

Utilizando la expresión (9-55) del texto de Castellan para $T = 100°K$ tenemos

$$S^{\circ}_{100°K} = \int_0^{100} \frac{\bar{C}p}{T} dT \qquad \text{(IX-19)}$$

Como solo se tienen datos de $\bar{C}p$ desde 1°K, conviene escribir (IX-19) como:

$$S^{\circ}_{100°K} = \int_0^1 = \frac{\bar{C}p}{T} dT = \int_1^{100} \frac{\bar{C}p}{T} dT \qquad \text{(IX-20)}$$

y utilizar la ley cúbica de las temperaturas de Debye (ecuación (9-58) del texto de Castellan) para evaluar la primera integral; la ley "cúbica T" de Debye indica

$$\bar{C}v = aT^3$$

pero entre 0°K y 1°K, $C_p = C_v$ y entonces

$$Cp = aT^3 \qquad \text{(IX-21)}$$

de donde la constante a será

$$a = \frac{(C_p)_{1°K}}{1^3} = 0.000172$$

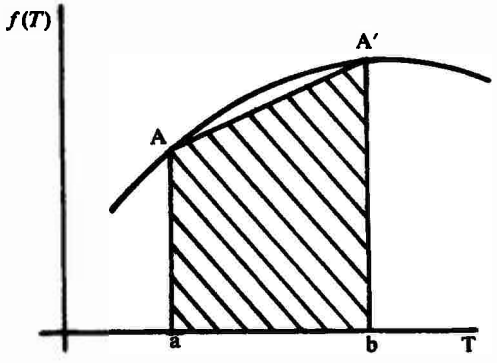
Con ello (IX-21) es

$$Cp = 0.000172\ T^3$$

y la primera integral en (IX-20) se convierte en:

$$\int_0^1 \frac{\bar{C}p}{T} dT = 0.000172 \int_0^1 T^2\, dT = 0.000172 \left(\frac{1^3}{3}\right) = 0.00005733 \text{ u.e.}$$

La segunda integral en (IX-20) debe evaluarse gráficamente ó numéricamente; si representamos Cp/T v.s. T, la evaluación gráfica será la medición del área bajo la curva; la evaluación numérica, siempre más precisa que la gráfica, se realiza utilizando uno de los muchos métodos numéricos que existen para ello; usaremos aquí uno de los más sencillos, conocido como la Regla del Trapecio; en este procedimiento se aproxima el área bajo la curva desde un punto "a" hasta un punto "b" como el área del trapecio indicado en la figura:



es decir, la integral de $f(T)$ entre "a" y "b" se aproxima como:

$$\int_a^b f(T)dT \cong \frac{1}{2}(b - a)[f(a) + f(b)] \qquad \text{(IX-22)}$$

La expresión (IX-22) se conoce como la Regla del Trapecio.

En nuestro caso $f(t)$ es $\bar{C}p/T$, y entonces es necesario construir la siguiente tabla:

$f(T) = Cp/T$	0.000172	0.000218	0.000453	0.000430
T(°K)	1	2	3	4
0.000755	0.001875	0.00391	0.011467	0.0203	0.03064
6	8	10	15	20	25
0.03956	0.04882	0.05342	0.05416	0.05267	0.05038
30	40	50	60	70	80
0.04808	0.04578				
90	100				

Usando, ahora, la Regla del Trapecio (IX-22), la integral desde 1°K hasta 2°K es:

$$\int_1^{2-} \frac{Cp}{T} dT \cong \frac{1}{2}(2 - 1)[f(1) + f(2)] = \frac{1}{2}(0.000172 + 0.000218)$$

$$= 0.000195 \text{ u.e.}$$

De la misma manera, la integral desde 2°K hasta 3°K es:

$$\int_2^{3-} \frac{Cp}{T} dT \cong \frac{1}{2}(3 - 2)[f(2) + f(3)] = \frac{1}{2}(0.000218 + 0.000453)$$

$$= 0.0003355 \text{ u.e.}$$

Siguiendo este mismo procedimiento tendremos que la segunda integral en (IX-20) puede escribirse como la suma de integrales

$$S^\circ_{100°K} = 0.00005733 + \int_1^{2-} \frac{Cp}{T} dT + \int_2^{3-} \frac{Cp}{T} dT + \ldots + \int_{90}^{100} \frac{Cp}{T} dT$$

cada una de las cuales se evalua usando (IX-22). Con ello (IX-19) es finalmente:

$$S^\circ_{100°K} = 0.00005733 + 0.000195 + 0.0003355 + \ldots$$

$$S^\circ_{100°K} = 3.933 \text{ u.e.}$$

9-20. Esquematizar las posibles disposiciones indistinguibles de:

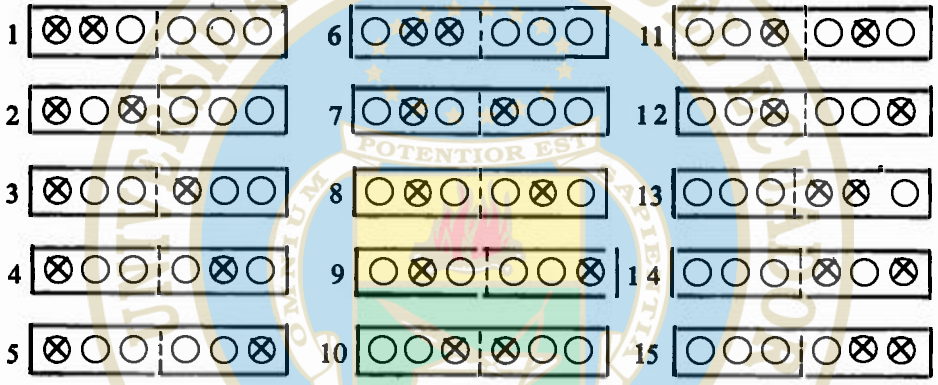
a) dos bolas en seis celdas;

b) cuatro bolas en seis celdas.

c) ¿Cuál es la probabilidad de distribución uniforme en cada caso?

---

a) Indicando por un círculo vacío una celda vacía y por un círculo cruzado una celda ocupada, podemos construir las siguientes disposiciones indistinguibles:



Por tanto, el número de disposiciones indistinguibles de dos bolas en cuatro celdas es de 15. Este resultado puede también obtenerse empleando la ecuación (9-69) del texto de Castellan que establece

$$\Omega = \frac{N!}{N_a!(N - N_a)!} \qquad \text{(IX-23)}$$

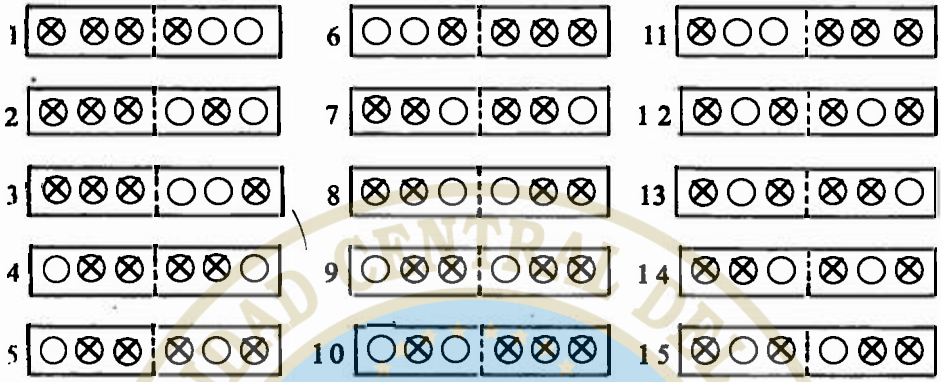
Sustituyendo N = número de celdas como 6, y N_a = número de bolas como 2, la ecuación (IX-23) establece que el número de disposiciones indistinguibles es:

$$\Omega = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

b) En este caso, empleamos de nuevo la ecuación (IX-23), ahora con $N = 6$ celdas y $N_a = 4$ bolsas; con ello:

$$\Omega = \frac{6!}{4!2!} = 15$$

es decir, que en este caso, el número de disposiciones indistinguibles de 4 bolas en seis celdas es también de 15; esquemáticamente estas disposiciones son:



c) Una disposición uniforme es aquella donde existen un mismo número de bolas en cada mitad de la caja; de esta manera, para el inciso (a), existen nueve disposiciones uniformes (marcadas como 3,4,5,7,8,9,10,11, y 12), por lo que la probabilidad de una ocupación uniforme será el cociente del número de disposiciones uniformes entre el número de disposiciones totales, es decir:

$$\text{probabilidad de distribución uniforme} = 9/15 = 3/5$$

Para el inciso (b), el número de disposiciones uniformes es también de nueve, y por tanto

$$\text{probabilidad de distribución uniforme} = 9/15 = 3/5$$

• 21. Supongamos que tres moléculas indistinguibles se distribuyen en tres niveles de energía. La energía de los niveles es 0, 1, 2, unidades.

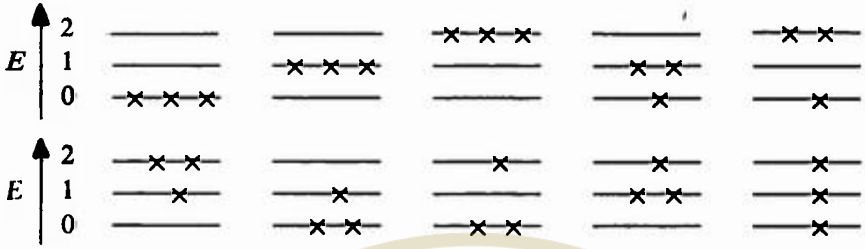
a) ¿Cuántas complexiones son posibles si no existe restricción para la energía de las tres moléculas?

b) ¿Cuántas complexiones son posibles si la energía total de las partículas es un valor fijo de una unidad?

c) Calcular el número de complexiones si la energía total es de dos unidades y determinar el aumento de entropía que acompaña a este aumento de energía de una a dos unidades.

---

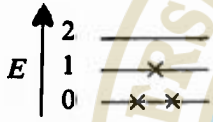
a) Indicando a cada molécula por X, el número de complexiones posibles si no existe restricción para la energía de las tres moléculas es:



b) Denotando por E_i la energía de la molécula i, la restricción puede expresarse como:

$$E_1 + E_2 + E_3 = 1.0$$

y entonces, la complexión

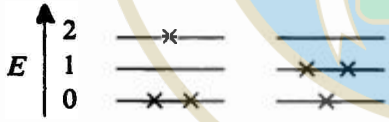


es la única posible.

c) En este caso la restricción es

$$E_1 + E_2 + E_3 = 2.0$$

y entonces:



son las 2 únicas complexiones posibles. El aumento de entropía que acompaña el aumento de energía total de una unidad (inciso a) a dos unidades (inciso b) es, utilizando la ecuación (9-63) del texto de Castellan igual a:

$$\Delta S = K \ln 2 - K \ln 1$$

$$\Delta S = K \ln 2$$

9-22. El orto-hidrógeno puro puede existir en cualquiera de los nueve estados cuánticos en el cero absoluto. Calcular la entropía de la mezcla de las nueve "clases" de orto-hidrógeno si cada clase tiene una fracción molar de 1/9.

La entropía de mezcla está dada por la generalización de la expresión (9-75) del texto de Castellan, es decir:

$$\Delta S_{mez} = -N_o k \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i \text{ (un mol)}$$

y, en este caso $x_1 = x_2 = x_3 = \ldots = x_9 = 1/9$

$$\Delta S_{mez} = -N_o\, k \sum_{i=1}^{9} x_i \ln x_i = -N_o\, k(x_1 \ln x_1 + \ldots + x_9 \ln x_9)$$

de donde, (usando que $N_o K = R$)

$$\Delta S_{mez} = -9 N_o k(x_1 \ln x_1) = -9(1.987)(0.111 \ln 0.111)$$

$$\Delta S_m = 4.365 \text{ u.e./mol}$$

9-23. La entropía de una mezcla binaria con respecto a sus componentes puros está dada por la ecuación (9-74). Como $x_a + x_b = 1$, determinar la entropía en términos sólo de x_a ó x_b y demostrar que la entropía es un máximo cuando $x_a = x_b = 1/2$. Calcular los valores de S_{mezcla} para $x_a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Representar estos valores de S_{mezcla} como función de x_a.

La ecuación (9-74) del texto de Castellan es

$$S_{mez} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

y como $x_b = 1 - x_a$, entonces esta expresión puede reescribirse como:

$$S_{mez} = -Nk\big(x_a \ln x_a + (1 - x_a)\ln(1 - x_a)\big)$$

$$S_{mez} = -Nk\big(x_a \ln x_a + \ln(1 - x_a) - x_a \ln(1 - x_a)\big)$$

$$S_{mez} = -Nk\left(x_a \ln \frac{x_a}{1 - x_a} + \ln(1 - x_a)\right) \qquad \text{(IX-24)}$$

expresión que proporciona S_{mez} como una función sólo de x_a.

Para obtener el máximo de (IX-24), calculamos su derivada y la igualamos a cero, es decir:

$$\frac{\partial S_{mez}}{\partial x_a} = -Nk\left[\ln\frac{x_a}{1-x_a} + x_a\left[\frac{(1-x_a)}{x_a}\left(\frac{1}{1-x_a} + \frac{x_a}{(1-x_a)^2}\right)\right] - \frac{-1}{1-x_a}\right] =$$

de donde

$$\ln\frac{x_a}{1-x_a} + 1 + \frac{x_a}{1-x_a} - \frac{1}{1-x_a} = 0$$

es decir

$$\ln\frac{x_a}{1-x_a} = 0 \quad ; \quad x_a = 1 - x_a \quad ; \quad x_a = \frac{1}{2} = x_b$$

que es lo que queríamos demostrar.

Por último, utilizando (IX-24), y considerando un mol total, podemos calcular S_{mez} para los distintos valores de x_a como:

$x_a = 0.0$ $S_{mez} = -N_o k(0 \ln 0 + \ln 1) = 0.0$ u.e./mol

$x_a = 0.2$ $S_{mez} = -N_o k(0.2 \ln\frac{.2}{.8} + \ln.8) = -R(0.2 \ln 0.25 + \ln.8) = 0.994$ u.e./mol

$x_a = 0.4$ $S_{mez} = -R(0.4 \ln\frac{.4}{.6} + \ln .6) = 1.337$ u.e./mol

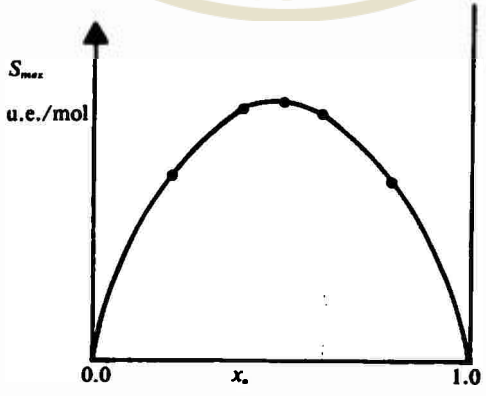
$x_a = 0.5$ $S_{mez} = 1.377$ u.e./mol

$x_a = 0.6$ $S_{mez} = 1.337$ u.e./mol

$x_a = 0.8$ $S_{mez} = 0.994$ u.e./mol

$x_a = 1.0$ $S_{mez} = 0.0$ u.e./mol

En la figura puede observarse que el S_{mez} va aumentando conforme x_a aumenta hasta llegar a un máximo en $x_a = 1/2$ y, a partir de este valor disminuye hasta cero para $x_a = 1.0$



X

Espontaneidad y equilibrio

10-1. Usando la ecuación de Van der Waals y la ecuación termodinámica de estado, calcular $(\partial E/\partial V)_T$ para un gas de Van der Waals.

La ecuación termodinámica de estado es la ecuación (10-31) del texto de Castellan que indica:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \text{(X-1)}$$

Usando la ecuación de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

La ecuación (X-1) se transforma a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{V} - b} \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{TR}{\bar{V} - b} - p$$

Sustituyendo en esta ecuación la p según Van der Waals alcanzamos finalmente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{a}{\bar{V}^2}$$

10-2. Por las propiedades puramente matemáticas de la diferencial exacta

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

Demostrar que si $(\partial E/\partial V)_T$ es función sólo del volumen, entonces C_v solo es función de la temperatura.

Como tenemos una diferencial exacta podemos aplicar la regla de las derivadas cruzadas (ecuación (9-17) del texto) y con ello:

$$dE = C_v dT + g(V)dV$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial g(V)}{\partial T}\right)_V$$

pero como $g(V)$ es sólo función del volumen entonces:

$$\left(\frac{\partial g(V)}{\partial T}\right)_V = 0$$

es decir, el C_v sólo depende de la temperatura T:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow C_v = C_v(T)$$

10-3. Mediante integración de la diferencial total dE para un gas de Van der Waals, demostrar que si C_v es una constante, $E' = E + C_v T - a/V$, donde E' es una constante de integración (es necesaria la respuesta del problema 10-1).

La diferencial total de E es:

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

pero, usando el resultado obtenido en el problema 10-1, tenemos:

$$dE = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Integrando se obtiene:

$$\int dE = \int C_v dT + \int \frac{a}{V^2} dV \quad ; \quad E = C_v T - \frac{a}{V} + E'$$

donde E' es la constante de integración.

10-4. Calcular ΔE para la expansión isotérmica de un mol de gas de Van der Waals desde 20 lt/mol hasta 80 lt/mol; si "a" = 1.39 lt^2 atm.mol^{-2} (nitrógeno) y si "a" = 31.5 lt^2 atm.mol^{-2} (heptano).

La variación de la energía E con el volumen a temperatura constante está dada por el resultadodel problema 10-1:

$$dE = \frac{a}{\bar{V}^2}\,dV$$

que, integrando entre V_1 y V_2 proporciona la expresión para ΔE:

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \Delta E = a\int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2} = a\left[\frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2}\right] \quad ; \quad \Delta E = a\left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80}\right]$$

Para el nitrógeno, sustituyendo el valor de "a" tenemos:

$$\Delta E = 1.39\ \frac{lt^2 atm}{mol^2}\left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80}\right]\frac{mol}{lt} \qquad \Delta E = 0.05212\ \frac{lt\ atm}{mol}$$

para el heptano

$$\Delta E = 31.5\ \frac{lt^2 atm}{mol^2}\left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80}\right]\frac{mol}{lt} \qquad \Delta E = 1.1812\ \frac{lt\ atm}{mol}$$

10-5. Integrando la ecuación (10-39), deducir una expresión para la función trabajo de
a) un gas ideal
b) el gas de Van der Waals (¡no olvidar la constante de integración!)

La expresión (10-39) del texto es:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \bar{V}}\right)_T = -p \qquad \text{(X-2)}$$

Como el gas es ideal $p = RT/\bar{V}$, entonces (X-2) se modifica a:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{-RT}{\bar{V}}$$

Integrando esta expresión tenemos

$$dA = \frac{-RT}{\bar{V}}\,dV$$

$$\int_{A_o}^{A} dA = A - A_o = -RT\int_{\bar{V}=RT/1}^{\bar{V}} dV/V = -RT(\ln\bar{V} - \ln RT) = -RT\ln\bar{V} + RT\ln RT$$

$$A = A_o + RT\ln RT - RT\ln V; \quad A = f(T) - RT\ln V$$

b) Utilizando la expresión para p del gas de Van der Waals en (X-2) tenemos:

$$dA = \frac{-RT}{\bar{V} - b}\,dV + \frac{a}{\bar{V}^2}\,dV$$

que, integrando

$$A - A_o = \int_{\bar{V}_o = RT/1}^{\bar{V}} \frac{-RT}{\bar{V} - b}\,dV + \int_{\bar{V}_o = RT/1}^{\bar{V}} a/\bar{V}^2 dV$$

$$A - A_o = -RT\ln(\bar{V} - b) + RT\ln(RT - b) - \frac{a}{\bar{V}} + \frac{a}{RT}$$

$$A = f(T) - RT\ln(\bar{V} - b) - a/\bar{V}$$

10-6. a) Hallar el valor de $(\partial S/\partial V)_T$ para el gas de Van der Waals.
b) Deducir una expresión para la variación de entropía en la expansión isotérmica de un mol de gas de Van der Waals desde V_1 hasta V_2.
c) Comparar el resultado de (b) con la expresión para un gas ideal. Para el mismo aumento del volumen ¿será el aumento de entropía mayor para el gas de Van der Waals que para el gas ideal.

---

a) Utilizando la ecuación termodinámica de estado (10-27) del texto

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \qquad \text{(X-3)}$$

podemos despejar $(\partial S/\partial V)_T$ y obtenemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \qquad \text{(X-4)}$$

pero para el gas de Van der Waals $(\partial E/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$ (problema 10-1), y entonces, usando p de Van der Waals:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{\bar{V}^2} + \frac{p}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

b) Integrando el resultado obtenido en el inciso (a) tenemos:

$$dS = \frac{R}{\bar{V} - b}\, dV$$

$$\Delta S = R \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} = R\,[\ln(\bar{V} - b)]_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2}$$

$$\Delta S_w = R \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} \qquad \text{(X-5)}$$

que proporciona la variación de entropía para una expansión isotérmica de un gas de Van der Waals.

c) Utilizando la ecuación (10-31) del texto de Castellan:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{V}}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

para un gas ideal, tenemos que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{RT}{\bar{V}}\right] = \frac{R}{\bar{V}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{V}}\right)_T = T\left(\frac{R}{\bar{V}}\right) - p = \frac{TR}{\bar{V}} - \frac{TR}{\bar{V}} = 0$$

Con ello, la ecuación (X-4) se transforma para el caso de un gas ideal en:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{p}{T}$$

Integrando esta expresión:

$$dS = \frac{p}{T}\, dV \qquad p = \frac{RT}{\bar{V}}$$

$$\Delta S = R \int \frac{dV}{\bar{V}} \qquad \Delta S_i = R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \qquad \text{(X-6)}$$

que proporciona el cambio de entropía para una expansión isotérmica de un gas ideal.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTIUS OMNIUM SCIENTIARUM SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Restando (X-6) a (X-5) tenemos:

$$\Delta S_w - \Delta S_i = R\left[\ln\frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}'_2 - b} - \ln\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\right] \qquad \text{(X-7)}$$

Ahora, como la constante $b > 0$, se tiene:

$$\bar{V}_2 - b = \bar{V}'_2 \qquad \bar{V}'_2 < \bar{V}_2 \qquad \bar{V}'_2 > \bar{V}'_1$$

$$\bar{V}_1 - b = \bar{V}'_1 \qquad \bar{V}'_1 < \bar{V}_1 \qquad \bar{V}_2 > \bar{V}_1$$

de donde

$$\frac{\bar{V}'_2}{\bar{V}'_1} > \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \Rightarrow \ln\frac{\bar{V}'_2}{\bar{V}'_1} > \ln\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$$

y entonces vemos que (X-7) tiene la característica

$$\Delta S_w - \Delta S_i > 0$$

$$\Delta S_w > \Delta S_i$$

es decir, el aumento de entropía para un gas de Van der Waals es mayor que para un gas ideal.

10-7. Tomando en la ecuación (10-23) el recíproco de ambos miembros, obtenemos $(\partial S/\partial p)_v = -(\partial V/\partial T)_s$. Con esta ecuación y la relación cíclica entre V, T y S demostrar que $(\partial S/\partial p)_v = \beta C_v/\alpha T$.

La relación cíclica entre V, T y S es siguiendo la ecuación (9-22) del texto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -1$$

de donde

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s = 1\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(X-8)}$$

Usando ahora la relación de Maxwell (10-25) y la expresión (9-23) vemos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{(X-9)}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Por otra parte, la expresión (9-44) del texto indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{Cv}{T}$$

de donde

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{Cv} \qquad \text{(X-10)}$$

Usando (X-10) y (X-9) en (X-8) obtenemos:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\left(\frac{T}{Cv}\right)} = \frac{\beta Cv}{\alpha T}$$

Entonces la ecuación del enunciado (recíproco de (10-23)) es:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{\beta Cv}{\alpha T}$$

como queríamos demostrar.

10-11 a) Expresar la ecuación termodinámica de estado para una sustancia que cumple con la ley de Joule.

b) Integrando la ecuación diferencial obtenida en (a), demostrar que, a volumen constante, la presión es proporcional a la temperatura absoluta de tal sustancia.

Si la sustancia sigue la ley de Joule, entonces:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) = 0$$

La ecuación termodinámica de estado (10-27) se transforma a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad ; \quad p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(X-11)}$$

Usando la relación de Maxwell (10-25) del texto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

la expresión (X-11) toma la forma:

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \qquad \text{(X-12)}$$

b) La ecuación (X-12) puede escribirse como:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} \qquad V = \text{cte.}$$

e integrando obtenemos

$$\int_1^p \frac{dp}{p} = \int_{V/R}^T \frac{dt}{T} \; ; \quad \ln p = \ln T - \ln \frac{V}{R} \; ; \quad p = T/(\bar{V}/R)$$

es decir:

$$p = Tf(\bar{V})$$

10-9. En una primera aproximación, el factor de compresibilidad del gas de Van der Waals está dado por

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT}\right]\left(\frac{p}{RT}\right)$$

Calcular la fugacidad del gas de Van der Waals.

La fugacidad está dada por la ecuación (10-51) del texto como:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(z-1)}{p}\, dp$$

de donde, usando la expresión del enunciado:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{pb/RT - ap/R^2T^2}{p}\, dp$$

De esta expresión obtenemos:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{b}{RT}\, dp - \int_0^p \frac{a}{R^2T^2}\, dp$$

$$\ln f = \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\left(\frac{p}{RT}\right)$$

10-10. Por la definición de fugacidad y la ecuación de Gibbs-Helmholtz, demostrar que la entalpía molar $\bar{H}$ para un gas real está relacionada con la entalpía molar de un gas ideal $\bar{H}^\circ$ mediante

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación (10-54) del texto) indica:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{(X-13)}$$

Para un gas real, usando la expresión (10-48) tenemos:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln f$$

$$n\mu = n\mu^\circ + nRT\ln f \qquad n\mu = G$$

$$G = G^\circ + nRT\ln f$$

$$\frac{G}{T} = \frac{G^\circ}{T} + nR\ln f \qquad \text{(X-14)}$$

Derivando (X-14) respecto a T obtenemos:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{G^\circ}{T^2} + nR\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

pero por (X-13)

$$\bar{H} = G^\circ - RT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(X-15)}$$

que proporciona la entalpía molar para un gas real.

Para un gas ideal

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln p$$

$$\frac{G}{T} = \frac{G^\circ}{T} + nR\ln p$$

cuya derivada respecto a T es:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{G^o}{T^2} + nR\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

pero $(\partial lnp/\partial T)_p = 0$, y entonces usando (X-13):

$$-\frac{H^o}{T^2} = -\frac{G^o}{T^2} \quad ; \quad \bar{H}^o = \bar{G}^o \qquad \text{(X-16)}$$

Finalmente, sustituyendo (X-16) en (X-15) encontramos la relación deseada entre la entalpía molar de un gas real y la entalpía molar de un gas ideal:

$$\bar{H} = \bar{H}^o - RT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

10-11. Combinando los resultados de los problemas 10-9 y 10-10, demostrar que la entalpia de un ga de Van der Walls es:

$$\bar{H} = \bar{H}^o + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)_p$$

Del problema 10-9 tenemos que:

$$\ln f = \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\left(\frac{p}{RT}\right)$$

cuya derivada respecto a la temperatura T es:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3}$$

Sustituyendo esta expresión en el resultado del problema 10-10 alcanzamos:

$$\bar{H} = \bar{H}^o - RT^2\left[\frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3}\right]$$

$$\bar{H} = \bar{H}^o + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)_p$$

que es lo que deseamos demostrar.

10-12. a) Demostrar que la ecuación (10-28) se puede expresar en la forma

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right]_V = -\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)}\right]_V$$

b) Demostrar que la ecuación (10-30) se puede expresar en la forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T^2\left[\frac{\partial(V/T)}{dT}\right]_p = \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p$$

a) La ecuación (10-28) del texto indica que:

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(X-17)}$$

de donde

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \text{(X-18)}$$

Si ahora hacemos la derivada de P/T a volumen constante encontramos:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = \frac{-p}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad T^2\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right]_V = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

cuyo lado derecho es (X-18), entonces:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right]_V \qquad \text{(X-19)}$$

Por otro lado, si hacemos

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-1}{T^2}dT \quad ; \quad dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)$$

la ecuación (X-19) se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right]_V = \frac{T^2}{T^2}\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)}\right]_V = -\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)}\right]_V$$

b) La ecuación (10-30) del texto es:

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

de donde

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Siguiendo un procedimiento análogo al del inciso (a) encontramos:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p = \frac{-V}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

y por otro lado:

$$dT = -T^2 d(1/T)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{-T^2}{-T^2}\left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p$$

10-13. Demostrar para el gas real: $Cp\mu_{JT} = (RT^2/p)\,(\partial Z/\partial T)_p$ donde μ_{JT} es el coeficiente de Joule Thomson, $Z = p\bar{V}/RT$ es el factor de compresibilidad del gas (comparar el resultado con la ecuación (7-50)).

Utilizando las expresiones (7-49) y (7-33) para el coeficiente de Joule Thomson y el Cp respectivamente:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

el producto $Cp\mu_{JT}$ es

$$Cp\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{X-20}$$

Usando ahora la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$$

la ecuación (X-20) es:

$$\mu_{JT}C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \tag{X-21}$$

Por otra parte la variación del factor de compresibilidad Z respecto a la temperatura a presión constante es:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{-p\bar{V}}{RT^2} + \frac{p}{RT}\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p$$

Multiplicando por $-RT^2/p$:

$$\frac{-RT^2}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \bar{V} - T\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p$$

que es igual a la ecuación termodinámica de estado (10-29) con (10-26). Con ello (X-21) se transforma a:

$$\mu_{JT}C_p = \left(\frac{-\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{RT^2}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

10-14. Usando el valor de Z dado en el problema 10-9 para el gas de Van der Waals, calcular el valor de μ_{JT}. Demostrar que en la temperatura de inversión $T_{inv} = 2a/Rb$, μ_{JT} cambia de signo.

Del problema 10-9 Z tiene la forma:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT}\right]\frac{RT}{p} \tag{X-22}$$

y por otra parte del problema 10-13 sabemos que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_p p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \tag{X-23}$$

Usando (X-22) en (X-23) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{Cp}\frac{RT^2}{p}\left[\frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^2}\right]$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]$$

Usando(X-24) para la temperatura de inversión, el coeficiente μ_{JT} toma el valor:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{R(2a/Rb)} - b\right]$$

$$\mu_{JT} = 0$$

10-15. Dado $dE = CvdT + [(\alpha T - \beta p)/\beta]dV$, demostrar que $dE = [Cv + (TV\alpha^2/\beta - pV\alpha)dT + V(p\beta - T\alpha)dp$. (Sugerencia: desarrollar dV en términos de dT y dp.

Considerando $V = V(T,p)$, la diferencial dV es:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{(X-25)}$$

Usando, ahora, las definiciones de α y β en (X-25) tenemos:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$dV = \alpha V dT - \beta V dp \qquad \text{(X-26)}$$

Sustituyendo (X-26) en la expresión para dE del enunciado se alcanza:

$$dE = CvdT + [(\alpha T - \beta p)/\beta](\alpha V dT - \beta V dp)$$

y finalmente,

$$dE = [Cv + (TV\alpha^2/\beta) - PV\alpha]\,dT + V(p\beta - T\alpha)dp$$

10-16. Basado en el resultado del problema 10-15 y en los datos para el tetracloruro de carbono a 20°C: $\alpha = 12.4 \times 10^{-4}$ grad^{-1}; $\beta = 103 \times 10^{-6}$ atm^{-1};

densidad = 1.5942 g/cm³ y M = 153.8; demostrar que para valores aproximados a 1 atm de presión $(\partial E/\partial p)_T \approx -VT\alpha$. Calcular la variación en la energía molar por atm a 20°C en cal/atm.

Empleando el resultado del problema 10-15, vemos que a T = cte, dE queda como:

$$dE = V(p\beta - T\alpha)\,dp$$

es decir:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = V(p\beta - T\alpha) \qquad \text{(X-27)}$$

Si P = 1 atm para el tetracloruro de carbono se tiene que:

$$p\beta = 1\ \text{atm}(103 \times 10^{-6})\text{atm}^{-1} = 103 \times 10^{-6}$$

$$\alpha T = 12.4 \times 10^{-4}\ \text{grad}^{-1}(293.15\ \text{grad}) = 0.3635$$

es decir

$$\alpha T >>> p_B \Rightarrow p\beta - T\alpha \cong T\alpha$$

y entonces la ecuación (X-27) se transforma a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \cong -VT\alpha$$

Tomando la ecuación (X-28), y sustituyendo los valores para el tetracloruro de carbono:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -V\alpha T = \frac{-m}{\varrho}\alpha T = \frac{-153.8\ \text{g}}{1.5942\ \text{g/cm}^3}(12.4 \times 10^{-4}\ \text{grad}^{-1})(293.15\ \text{grad})$$

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -35.069\ \text{cm}^3 \times \frac{0.024218\ \text{cal/atm}}{1\ \text{cm}^3} = -0.8493\ \frac{\text{cal}}{\text{atm}}$$

10-17. Usando los valores aproximados del factor de compresibilidad dado en el problema 10-9, demostrar que para un gas de Van der Waals:

a) $Cp - Cv = R + 2ap/RT^2$
b) $(\partial E/\partial p)_T = -a/RT$
c) $(\partial E/\partial T)_p = Cv + ap/RT^2$

---

a) Para el gas de Van der Waals

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT}\right]\left(\frac{p}{RT}\right) \qquad \text{(X-29)}$$

Por otra parte, la ecuación (7-39) del texto de Castellan indica que:

$$Cp - Cv = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(X-30)}$$

Como

$$dE = Cvdt + [(\alpha T - \beta p)/\beta]dV$$

a T = cte, $dT = 0$ y entonces

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha T}{\beta} - p$$

de donde

$$\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] = \frac{\alpha}{\beta} T \qquad \text{(X-31)}$$

Usando la definición de α y la expresión (X-29)

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

$$\alpha = \frac{R}{p\bar{V}} + \frac{a}{RVT^2} \qquad \text{(X-32)}$$

Además, usando la definición de β y la ecuación (X-29)

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{-RT}{p^2}$$

$$\beta = \frac{RT}{p^2 V} \qquad \text{(X-33)}$$

Sustituyendo (X-32) y (X-33) en (X-31) se alcanza:

$$\frac{\alpha}{\beta} T = \frac{(R^2T^2 + ap)/pRT_2V}{RT/p^2V} = p + \frac{ap^2}{R^2T^2} \qquad \text{(X-34)}$$

Finalmente, utilizando (X-34) y $(\partial V/\partial T)_p$ obtenido más arriba, en (X-30) obtenemos la expresión para Cp-Cv

$$Cp - Cv = \left(p + \frac{ap^2}{R^2T^2}\right)\left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}\right)$$

$$Cp - Cv = R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^3T^4}$$

que a primera aproximación es:

$$Cp - Cv = R + \frac{2ap}{RT^2}$$

b) Del problema 10-15

$$dE = [Cv + TV\alpha^2/\beta - pV\alpha]\, dT + V(p\beta - T\alpha)dp$$

que, a T = cte se modifica a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = V(p\beta - T\alpha) \qquad \text{(X-35)}$$

Para el gas de Van der Waals, usando α y β obtenidas en el inciso (a):

$$\alpha = \frac{R}{pV} + \frac{a}{RVT^2} \qquad \beta = \frac{RT}{p^2V}$$

Sustituyendo estas expresiones en (X-35) encontramos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = V\left(\frac{pRT}{Vp^2} - \frac{RT}{pV} - \frac{aT}{RT^2V}\right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{-a}{RT}$$

c) Utilizando la expresión para dE obtenida en el problema 10-15

$$dE = [Cv + TV\alpha^2/\beta - pV\alpha]\, dT + V(p\beta - T\alpha)\, dp$$

a P = cte se tiene que:

$$dE = \left[Cv + \frac{TV\alpha^2}{\beta} - pV\alpha\right] dT \qquad \text{(X-36)}$$

Usando los valores de α y β obtenidos más arriba tenemos:

$$\frac{\alpha^2}{\beta} = \frac{R}{TV} + \frac{2ap}{RT^3V} + \frac{a^2p^2}{R^3T^5V} \quad ; \quad \frac{TV\alpha^2}{\beta} = R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^3T^4}$$

$$-pV\alpha = -R - ap/RT^2$$

Sustituyendo en (X-36)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = Cv + R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^3T^4} - R - \frac{ap}{RT^2}$$

que a primera aproximación es:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = Cv + \frac{ap}{RT^2}$$

10-18. Sabiendo que $dS = (Cp/T)dT - V\alpha dp$, demostrar que:

a) $(\partial S/\partial p)_v = \beta Cv/T\alpha$

b) $(\partial S/\partial V)_p = Cp/TV\alpha$

c) $-(1/V)\,(\partial V/\partial p)_s = \beta/\gamma$ donde $\gamma = Cp/Cv$

---

a) Considerando $T = T(V,p)$, la diferencial total dT es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp \qquad \text{(X-37)}$$

que a V = cte se modifica a:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp \,. \qquad \text{(X-38)}$$

Sustituyendo (X-38) en la expresión para dS del enunciado tenemos:

$$dS = \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp - V\alpha dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v - V\alpha$$

Usando ahora (9-23), encontramos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \beta/\alpha$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{Cp\beta}{\alpha T} - V\alpha \qquad \text{(X-39)}$$

Con (10-36) la variación de la entropía respecto a la p a volumen constante puede expresarse también como:

$$Cp\beta = Cv\beta + TV\alpha^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{Cv\beta + \frac{TV\alpha^2}{\alpha T} - V\alpha}{\alpha T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{Cv\beta}{T\alpha} \qquad \text{(X-40)}$$

b) Utilizando la expresión para dS del enunciado a P = cte encontramos:

$$dS = \frac{Cp}{T} dT \qquad \text{(X-41)}$$

Por otra parte, la expresión (X-37) a P = cte es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

que sustituída en (X-41) nos conduce a:

$$dS = \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad \text{(X-42)}$$

Para hallar $(\partial T/\partial V)_p$ podemos hacer uso de la relación de Maxwell (10-26)

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

y por (10-29)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}$$

pero por (10-33)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{T}(1 - \alpha T) - \frac{V}{T} = -V\alpha$$

y entonces, sustituyendo esta última expresión en (X-42) alcanzamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{Cp}{TV\alpha}$$

c) A S = cte, la expresión en el enunciado se transforma a:

$$dS = 0 = \frac{Cp}{T}dT - V\alpha dp \quad ; \quad \frac{Cp}{T}dT = V\alpha dp$$

Sustituyendo en esta expresión la diferencial total dT:

$$\frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = V\alpha dp$$

Dividiendo entre dp

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \left(V\alpha - \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\right) \Big/ \frac{Cp}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad \text{(X-43)}$$

pero

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \beta/\alpha \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 1/V\alpha$$

de donde (X-43) se modifica a:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{V\alpha - Cp\beta/T\alpha}{Cp/TV\alpha} = \frac{V^2T\alpha^2}{Cp} - \beta V \qquad \text{(X-44)}$$

Por (10-36) $TV\alpha^2 = \beta Cp - \beta Cv$ y entonces (X-44) es:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{V(\beta Cp - \beta Cv)}{Cp} - \beta V = -V\beta\frac{Cv}{Cp} \qquad \text{(X-45)}$$

pero como $Cv/Cp = 1/\gamma$ (X-45) es finalmente:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \beta/\gamma$$

10-19. Usando las ecuaciones diferenciales fundamentales y las definiciones de funciones, determinar la forma funcional de $\bar{S}$, $\bar{V}$, $\bar{H}$, $\bar{E}$ para:
a) un gas ideal, dado que $\mu = \mu^o(T) = RT\ln p$.
b) un gas de Van der Waals, dado que $\mu = \mu^o(T) + RT\ln p + (b - a/RT)P$.

Las ecuaciones diferenciales fundamentales son:

$$dE = TdS - pdV \qquad \text{(X-46)}$$

$$dH = TdS + Vdp \qquad \text{(X-47)}$$

$$dA = -pdV - SdT \qquad \text{(X-48)}$$

$$dG = Vdp - SdT \qquad \text{(X-49)}$$

Por otra parte:

$$E = E(S, V) \qquad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s dV \qquad \text{(X-50)}$$

$$H = H(S,P) \qquad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s dp \qquad \text{(X-51)}$$

$$A = A(V,T) \qquad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{(X-52)}$$

$$G = G(P,T) \qquad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \qquad \text{(X-53)}$$

Comparando (X-46) a (X-49) con (X-50) a (X-53) tenemos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{X-54}$$

a) Para el gas ideal, usando (X-54) y la expresión para μ encontramos:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad \bar{S} = -\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad \bar{G} = \mu \quad ; \quad \bar{G} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial \bar{G}^\circ(T)}{\partial T} + R \ln p$$

$$\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R \ln p$$

Para $\bar{V}$, usando (X-54):

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad ; \quad \bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} \quad ; \quad \bar{V} = \frac{RT}{p}$$

Para $\bar{H}$, usando la definición de $\bar{G}$ y (X-54) tenemos:

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S} \quad ; \quad \bar{H} = \bar{G} + T\bar{S}$$

$$\bar{H} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + T(\bar{S}^\circ(T) - R \ln p)$$

$$\bar{H} = \bar{G}^\circ(T) + T\bar{S}^\circ(T) = \bar{H}^\circ(T)$$

Finalmente para $\bar{E}$:

$$\bar{E} = \bar{H} - P\bar{V}$$

$$\bar{E} = \bar{H}^\circ(T) - p(RT/p) = \bar{H}^\circ(T) - RT$$

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ(T)$$

b) Para el gas de Van der Waals, usando (X-54) y la expresión para μ del enunciado:

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial \bar{G}^\circ(T)}{\partial T} + R \ln p + \frac{ap}{RT^2}$$

de donde:

$$\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R \ln p - \frac{ap}{RT^2}$$

Para $\bar{V}$, siguiendo el mismo procedimiento que en gas ideal:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

Para $\bar{H}$:

$$\bar{H} = \bar{G} + T\bar{S} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p$$

$$+ T\left(\bar{S}^\circ(T) - R \ln p - \frac{a p}{RT^2}\right)$$

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ(T) + \left(b - \frac{2a}{RT}\right) p$$

Por último para $\bar{E}$ tenemos:

$$\bar{E} = \bar{H} - P\bar{V}$$

$$\bar{E} = \bar{H}^\circ(T) + \left(b - \frac{2a}{RT}\right) p - p\left(\frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ(T) - \frac{ap}{RT}$$

10.30. Demostrar que si $Z = 1 + B(T)p$ entonces $f = p\, e^{Z-1}$ y esto implica que a presiones bajas moderadas $f \approx p\, Z$ y que $p = (f v_{ideal})^{1/2}$. La última relación dice que la presión es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.

Usando la expresión (10-51) con Z dada en el enunciado:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z-1)}{p}\,dp$$

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{B(T)\,p}{p}dp = \ln p + B(T)\int_0^p dp$$

de donde:

$$\ln f = \ln p + B(T)p = \ln p + Z - 1$$

$$f = p\,e^{Z-1} \qquad \text{(X-55)}$$

La exponencial e^{Z-1} puede desarrollarse como:

$$e^{Z-1} = 1 + (Z-1) + \frac{(Z-1)^2}{2!} + \frac{(Z-1)^3}{3!} + \ldots \qquad \text{(X-56)}$$

A presiones bajas moderadas Z-1 es negativo (para gases bajo la temperatura de Boyle) y entonces despreciando en (X-56) a partir del término cuadrático:

$$e^{Z-1} \cong 1 + Z - 1 \quad ; \quad e^{Z-1} \approx Z$$

y entonces (X-55) es:

$$f \cong pZ$$

Por definición

$$p_{real} = Z p_{ideal}$$

pero a presiones bajas y moderadas

$$Z = f/p$$

de donde

$$p_{real} = \frac{f}{p_{real}}\,p_{ideal} \quad ; \quad p^2_{real} = f p_{ideal}$$

que es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENCIA DE LA REPÚBLICA FUNDADA EN 1620 QUITO

XI

Sistemas de composición variable; equilibrio químico

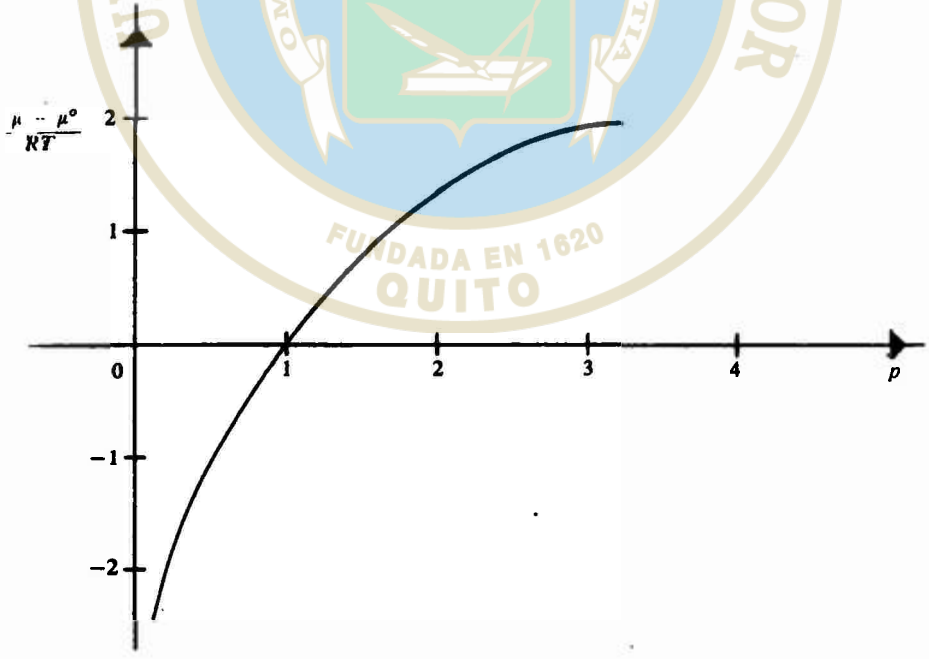
En todos los problemas se supone que los gases son ideales.

11-1. Representar gráficamente el valor de $(\mu-\mu^\circ)/RT$ en función de la presión, para un gas ideal.

De la ecuación (11-11) del texto de Castellan para un gas ideal puro:

$$\frac{\mu - \mu^\circ}{RT} = \ln p$$

Según esta ecuación, a una temperatura específica, la presión determina la energía libre de un gas ideal; mientras más grande sea la presión más grande es $(\mu-\mu^\circ)/RT$ como puede verse en la figura:



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

11-2. a) Calcular la entropía de mezcla de 3 moles de hidrógeno con un mol de nitrógeno.
b) Calcular la energía libre de mezcla a 25°C.

a) La entropía de mezcla es, según la ecuación (11-19) del texto:

$$\Delta S_{mez} = -NR \sum_i x_i \ln x_i \qquad \text{(XI-1)}$$

Como el número total de moles es cuatro, las fracciones mol del hidrógeno y del nitrógeno son:

$$x_{H_2} = \frac{3}{4} = 0.75 \qquad x_{N_2} = 0.25$$

Sustituyendo en (XI-1), la entropia de mezcla será:

$$\Delta S_{mez} = -4(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}})(0.75 \ln 0.75 + 0.25 \ln 0.25)$$

$$\Delta S_{mez} = 4.4694 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}}$$

b) La relación entre la entropía de mezcla y la energía libre de mezcla está dada por la fórmula (11-23) del texto:

$$\Delta G_{mez} = -T_i \Delta S_{mez} = -298.15°\text{K}(4.4694 \text{ cal/°K mol})$$

de donde:

$$\Delta G_{mez} = -1332.5516 \text{ cal/mol}$$

11-3. Calcular, a 25°C, la energía libre de mezcla de $1-y$ moles de nitrógeno, $3(1-y)$ moles de hidrógeno y $2y$ moles de amoníaco, en función de y. Representar graficamente los valores de $y = 0$ a $y = 1$, con intervalos de 0.2.

La energía libre de mezcla es según la expresión (11-16) del texto

$$\Delta G_{mez} = NRT \sum x_i \ln x_i \qquad \text{(XI-2)}$$

donde N, el número total de moles, es para este caso:

$$N = (1 - y) + 3(1 - y) + 2y = 1 - y + 3 - 3y + 2y = 4 - 2y$$

de donde las fracciones mol de cada especie son:

$$x_{N_2} = \frac{1 - y}{4 - 2y} \qquad x_{H_2} = \frac{3(1 - y)}{4 - 2y} \qquad x_{NH_3} = \frac{2y}{4 - 2y}$$

Sustituyendo en (XI-2), la energía libre de mezcla es:

$$\Delta G_{mez} = NRT\left(\frac{1 - y}{4 - 2y}\ln\frac{1 - y}{4 - 2y} + \frac{3(1 - y)}{4 - 2y}\ln\frac{3(1 - y)}{4 - 2y} + \frac{2y}{4 - 2y}\times \ln\frac{2y}{4 - 2y}\right) \qquad \text{(XI-3)}$$

Cuando $y = 0.0$, la expresión (XI-3) toma el valor:

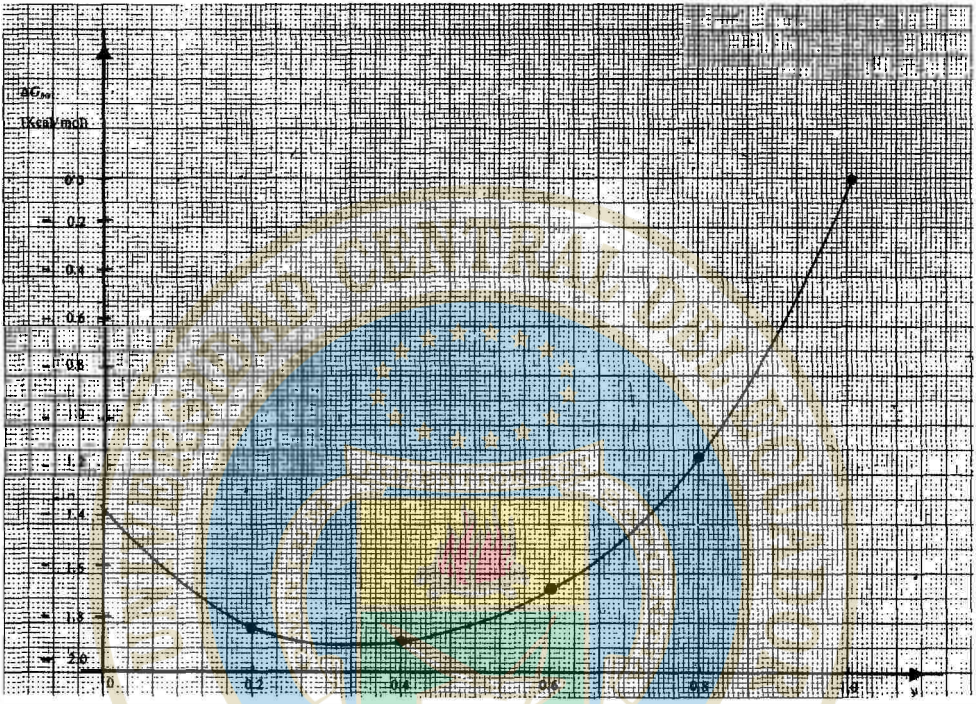
$$\Delta G_{mez} = 4(1.987\ \frac{cal}{mol°K})(298.15°K)\left[\frac{1}{4}\ln\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\ln\frac{3}{4} + 0\right] =$$

$$-1\ 332.56434\ \frac{cal}{mol}$$

De igual forma para distintos valores de y obtenemos:

$y = 0.2$	$\Delta G_{mez} = -1810.0142$ cal/mol
$y = 0.4$	$\Delta G_{mez} = -1865.5888$ cal/mol
$y = 0.6$	$\Delta G_{mez} = -1665.8247$ cal/mol
$y = 0.8$	$\Delta G_{mez} = -1171.5198$ cal/mol
$y = 1.0$	$\Delta G_{mez} = 0$

Con estos cálculos, la gráfica de energía libre de mezcla v.s. y es la siguiente:



11-4. Considérense dos gases puros, A y B, cada uno a 25°C y 1 atm de presión. Calcular la energía libre con relación a los gases sin mezclar de:
a) una mezcla de 10 moles de A y 10 moles de B.
b) una mezcla de 10 moles de A y 20 moles de B.
c) Calcular el cambio de energía libre si se añaden 10 moles de B a una mezcla de 10 moles de A con 10 de B.

a) En este caso $N = 20$ moles, y $x_A = 0.5 = x_B$. Usando (XI-2) la energía libre de mezcla será:

$$\Delta G_{mez} = 20(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}})(298.15^\circ)[0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)$$

$$\Delta G_{mez} = -8212.7411 \text{ cal/mol}$$

b) De igual manera, para este caso:

$$\Delta G_{mez} = 30(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}})(298.15\text{°K})\left[\frac{1}{3}\ln\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\frac{2}{3}\right]$$

$$\Delta G_{mez} = -11312.5844 \text{ cal/mol}$$

c) Para este caso

$$\Delta G_{mez} = -11312.5844 \text{ cal/mol} - (-8212.7411 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}) =$$

$$-3099.8433 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

puesto que la energía libre de mezclado de 10 moles de *A* y 20 de *B* menos la energía libre de mezclado de 10 moles de *A* con 10 de *B* equivale al cambio de energía libre que se produce si se añaden 10 moles de *B* a la mezcla de 10 de *A* y 10 de *B*.

II-5. La energía libre estándar convencional del amoniaco a 25°C es -3976 cal/mol. Calcular el valor de energía libre molar a 1/2, 2, 10 y 100 atm.

La energía libre molar puede calcularse utilizando la ecuación (11-12) del texto:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \qquad \text{(XI-4)}$$

A $p = 0.5$ atm, sustituyendo valores en (XI-4) tenemos:

$$\mu = -3976 \text{ cal/mol} + (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}})(298.15\text{°K}) \ln 0.5$$

$$\mu = -4386.6370 \text{ cal/mol}$$

Para las demás presiones, usando (XI-4) encontramos:

p 2 atm $\mu = -3565.3629$ cal/mol

$p = 10\text{atm}$ $\mu = -2611.8932$ cal/mol

$p = 100\text{atm}$ $\mu = -1247.7864$cal/mol

11-6. Para el ozono a 25°C, $\Delta G^o_f = 39.06$ kcal/mol. Calcular la constante de equilibrio K_p para la reacción:

$$3O_2(g) \rightleftarrows 2O_3(g)$$

a 25°C. Suponiendo que el avance en el equilibrio, ξ_e, es mucho menor que la unidad, demostrar que $\xi_e = (3/2)\sqrt{pK_p}$ (Supóngase que el número original de moles de O_2 es tres y que el de O_3 es cero).

La relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre ΔG^o queda establecido por la expresión (11-42) del texto:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \qquad \text{(XI-5)}$$

de donde:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^o}{RT}$$

Sustituyendo valores:

$$K_p = e^{-\frac{39060 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol°K (298.15°K)}}} \quad ; \quad K_p = 2.3220 \times 10^{-29}$$

Para la reacción $3O_2(g) \rightleftarrows 2O_3(g)$, el número de moles en equilibrio es:

$$n_{O_2} = 3 - \xi_e \qquad n_{O_3} = 2\xi_e$$

De aquí que el número total de moles será:

$$n = 3 - \xi_e + 2\xi_e = 3 + \xi_e$$

y las fracciones mol son:

$$x_{O_2} = \frac{3 - \xi_e}{3 + \xi_e} \qquad x_{O_3} = \frac{2\xi_e}{3 + \xi_e}$$

Sustituyendo en la constante de equilibrio K_p obtenemos

$$K_p = \frac{p_{b_3}^2}{p_{b_2}^3} = \frac{p_T^2 \left(\frac{2\xi_e}{3+\xi_e}\right)^2}{p_T^3 \left(\frac{3-\xi_e}{3+\xi_e}\right)^3} = \frac{4\xi_e^2(3+\xi_e)^3}{p_T(3+\xi_e)^2(3-\xi_e)^3} = \frac{4\xi_e^2(3+\xi_e)}{p_T(3-\xi_e)^3} \qquad \text{(XI-6)}$$

Si en el equilibrio $\xi_e << 1$, entonces $3 + \xi_e \simeq 3$ y $3 - \xi_e \simeq 3$, con lo que (XI-6) se modifica a:

$$K_p = \frac{12\,\xi_e^2}{27p} = \frac{4\,\xi_e^2}{9p}\,;\quad \xi_e^2 = \frac{9\,pK_p}{4}\,;\quad \xi_e = \frac{3}{2}\sqrt{pK_p}$$

11-7. Se mezclan cantidades equimolares de H_2 y CO. Empleando los datos de la tabla 11-1, calcular la fracción molar en equilibrio del formaldehído, HCHO(g) a 25°C, en función de la presión total; valorar esta fracción molar para una presión total de 1 atm y para 10 atm.

La reacción es:

$$H_2(g) + CO(g) \rightarrow HCHO(g)$$

Usando la tabla 11-1 del texto el $\Delta G°$ es:

$$\Delta G° = \Delta G°_p - \Delta G°_r = -26.3\ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - (0 - 32.8079\ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$$

$$\Delta G° = 6.5079\ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Usando ahora la ecuación (XI-5), la constante de equilibrio a 25°C será;

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-6507.9\ \text{cal/mol}/1.987\ \frac{\text{cal}}{°\text{K}\cdot\text{mol}}(298.15°\text{K})}\ ;$$

$$K = 1.6950 \times 10^{-5}$$

Si ξ es el avance de la reacción en el equilibrio, el número de moles de cada especie en el equilibrio será:

$$n_{H_2} = 1 - \xi = n_{CO} \qquad n_{HCHO} = \xi$$

de donde el número total de moles, y las fracciones mol puede escribirse en función de ξ como:

$$n_T = 2(1 - \xi) + \xi = 2 - \xi \qquad x_{H_2} = \frac{1 - \xi}{2 - \xi} = x_{CO} \qquad x_{HCHO} = \frac{\xi}{2 - \xi} \tag{XI-7}$$

Por otra parte la constane de equilibrio K_p para esta reacción puede escribirse como:

$$K_p = \frac{p_{HCHO}}{p_{CO}p_{H_2}} = \frac{p\left(\frac{\xi}{2 - \xi}\right)}{p\left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi}\right) p\left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi}\right)} = \frac{(2 - \xi)^2 \xi}{(1 - \xi)^2 (2 - \xi)\, p}$$

$$K_p = (2 - \xi)\, \xi/(1 - \xi)^2 p = (2\,\xi - \xi^2)/(1 - 2\,\xi + \xi^2)p$$

de donde:

$$\xi^2(pK_p + 1) - \xi(2pK_p + 2) + pK_p = 0 \tag{XI-8}$$

A $p = 1$ atm, la expresión (XI-8) es:

$$1.000016\ \xi^2 - 2.000032\ \xi + 1.6950 \times 10^{-5} = 0$$

cuya solución es:

$$\xi = 8.475 \times 10^{-6}$$

Sustituyendo en la expresión para la fracción mol del formaldehido (XI-7) tenemos:

$$x_{HCHO} = \frac{8.475 \times 10^{-6}}{2 - 8.475 \times 10^{-6}} \qquad x_{HCHO} = 4.2375 \times 10^{-6}$$

Por otra parte si $p = 10$ atm, usando (XI-8):

$$\xi^2 - 2\xi + 1.6950 \times 10^{-4} = 0$$

cuya solución es:

$$\xi = 8.475 \times 10^{-5}$$

y entonces la fracción mol del formaldehido en el equilibrio a una presión total de 10 atm es, empleando (XI-7):

$$x_{HCHO} = 4.2375 \times 10^{-5}$$

11-8. Considérese el equilibrio: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2NOCl(g)$. A 25°C, para NOCl(g), $\Delta G^\circ_f = 15.86$ kcal/mol (para el valor de NO(g) ver la tabla 11-1). Si NO y Cl_2 se mezclan en la relación molar 2:1, demostrar que en el equilibrio, $x_{NO} = (2/pK_p)^{1/3}$ y $x_{NOCl} = 1 - (3/2)\,(2/pk_p)^{1/3}$ (Supóngase que $x_{NOCl} \simeq 1$). Obsérvese cómo depende de la presión cada una de las cantidades. Valorar x_{NO} a 1 atm y a 10 atm.

Usando los datos de la tabla 11-1 para la reacción indicada en el enunciado, ΔG° toma el valor:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_r = 2\left(15.86\ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right) - \left(20.719\ \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right)$$

$$\Delta G^\circ = -9.718\ \text{Kcal/mol}$$

Usando (XI-5), la constante K_p es:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{9718\ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}/(1.987\ \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(298.15^\circ\text{K})}$$

$$K_p = 1.3306 \times 10^7$$

Esta constante K_p puede expresarse también como:

$$K_p = \frac{p^2_{NOCl}}{p^2_{NO}\,p_{Cl_2}} = \frac{p^2\,x^2_{NOCl}}{(p^2\,x^2_{NO})\,p\,x_{Cl_2}} = \frac{x^2_{NOCl}}{p\,x^2_{NO}\,x_{Cl_2}} \qquad \text{(XI-9)}$$

Pero como la relación molar entre NO y Cl_2 es 2:1, $2x_{Cl_2} = x_{NO}$, y entonces (XI-9)

$$K_p = \frac{2x^2_{NOCl}}{p\,x^3_{NO}} \qquad \text{(XI-10)}$$

Suponiendo que $x_{NOCl} \simeq 1$, (XI-10) se reduce a:

$$x_{NO}' = (2/pK_p)^{1/3} \qquad \text{(XI-11)'}$$

Para calcular x_{NOCl} podemos hacer uso de:

$$x_{Cl_2} + x_{NO} + x_{NOCl} = 1$$

de donde, usando (XI-11) y $x_{NO} = 2x_{Cl_2}$:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{2}{pK_p}\right)^{1/3} + \left(\frac{2}{pK_p}\right)^{1/3} + x_{NOCl} = 1 \qquad x_{NOCl} = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{2}{pK_p}\right)^{1/3}$$

A una presión de 1 atm (XI-11) toma el valor:

$$x_{NO} = \left[\frac{2}{1(1.3306 \times 10^7)}\right]^{1/3} \qquad x_{NO} = 0.0053$$

Y a 10 atm de presión:

$$x_{NO} = \left[\frac{2}{1.3306 \times 10^8}\right]^{1/3} \qquad x_{NO} = 0.00246$$

11-9. Considérese el siguiente equilibrio a 25°C

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) A partir de los datos de las tablas 7-1 y 11-1, calcular ΔG° y ΔG°, a 25°C.
b) Calcular el valor de K_p a 600°K.
c) Calcular, a 600°K, el grado de disociación α a 1 atm y a 5 atm de presión total.

---

a) Usando la tabla 11-1:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_r = -68.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - \left(-77.59 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right)$$

$$\Delta G^\circ = 9.17 \text{ Kcal/mol}$$

Usando la tabla 7-1:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_p - \Delta H^\circ_r = -73.22 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - \left(-95.35 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right)$$

$$\Delta H^o = 22.13 \text{ Kcal/mol}$$

b) Utilizando (XI-5), la constante de equilibrio a 25° es para este caso:

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_p)_o$$

$$\ln(K_p)_o = \frac{-9170 \text{ cal/mol}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{°K mol}} (298.15\text{°K})} = -15.47$$

$$(K_p)_o = 1.895 \times 10^{-7}$$

Para calcular la constante de equilibrio a otra temperatura podemos hacer uso de la ecuación (11-57) del texto que indica:

$$\ln K_p = \ln(K_p)_o + \int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT$$

Sustituyendo valores, la constante de equilibrio a 600°K es:

$$\ln K_p = -15.47 + \int_{298.15}^{600.15} \frac{\Delta H^o}{R} \frac{dT}{T^2} = -15.47 + 11137.393 \text{ °K} \times \left[-\frac{1}{600.15\text{°K}} + \frac{1}{298.15\text{°K}} \right]$$

$$\ln K_p = 3.3273 \qquad K_p(600\text{°K}) = 27.8630$$

c) Si n es el número de moles iniciales de PCl_5, el número de moles que reaccionan y el número de moles en el equilibrio para cada especie es:

	PCl_5	$\rightleftharpoons$ PCl_3	+ Cl_2
iniciales	n	O	O
reaccionan	$n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
equilibrio	$n-n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$

Con ello, el número total de moles es:

$$n_T = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

Podemos ahora escribir la constante K_p en términos de α como:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{p\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) p\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{p\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = \frac{\alpha^2(1+\alpha)\,p}{(1+\alpha)^2(1-\alpha)}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + p} \qquad \text{(XI-12)}$$

A $p = 1$ atm, usando (XI-12) el grado de disociación es:

$$\alpha = \left(\frac{27.8630}{27.863 + 1}\right)^{1/2} \qquad \alpha = 0.9825$$

A $p = 5$ atm:

$$\alpha = \left(\frac{27.8630}{27.863 + 5}\right)^{1/2} \qquad \alpha = 0.9208$$

11-10 Considérese la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$.

a) Si hay un mol de H_2, un mol de I_2 y cero de HI presentes antes de iniciarse la reacción, expresar la energía libre de la mezcla reaccionante en función del avance ξ.

b) ¿Qué forma tendrá la expresión para G, si el yodo estuviese presente como sólido?.

---

a) Considerando las moles iniciales y la reacción, el número de moles que reaccionan y las que están presentes en el equilibrio en función del avance ξ son:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	→	$HI(g)$
iniciales	1		1		0
reaccionan	ξ		ξ		2ξ
equilibrio	$1-\xi$		$1-\xi$		2ξ

de donde el número total de moles es:

$$n_T = 1 - \xi + 1 - \xi + 2\xi = 2$$

y las fracciones mol en el equilibrio son:

$$x_{H_2} = \frac{1-\xi}{2} = x_{I_2} \qquad x_{HI} = \xi$$

La energía libre de la mezcla reaccionante puede calcularse utilizando la ecuación (11-34) del texto que indica:

$$G = G_{pura} + \Delta G_{mez} \tag{XI-13}$$

El ΔG_{mez} es, utilizando (XI-2):

$$\Delta G_{mez} = NRT\sum_i x_i \ln x_i = 2RT\left[\frac{1}{2}(1-\xi)\ln\frac{1}{2}(1-\xi) + \frac{1}{2}(1-\xi)\ln\frac{1}{2}(1-\xi) + \xi\ln\xi\right]$$

$$\Delta G_{mez} = 2RT\left[(1-\xi)\ln\frac{1}{2}(1-\xi) + \xi\ln\xi\right] \tag{XI-14}$$

Por otra parte, G_{pura} es:

$$G_{pura} = \sum_i n_i\mu_i^\circ(T,P) = (1-\xi)\mu_{H_2}^\circ(T,P) + (1-\xi)\mu_{I_2}^\circ(T,P) + 2\xi\mu_{HI}^\circ(T,P) \tag{XI-15}$$

Usando ahora (11-14a) para cada especie en la fórmula (XI-15) encontramos:

$$G_{pura} = (1-\xi)(\mu_{H_2} - RT\ln\frac{1-\xi}{2}) + (1-\xi)(\mu_{I_2} - RT\ln\frac{1-\xi}{2}) + 2\xi(\mu_{HI} - RT\ln\xi)$$

$$G_{pura} = \mu_{H_2} + \mu_{I_2} - \xi(\mu_{H_2} + \mu_{I_2} - 2\mu_{HI}) + \xi\left[RT\ln\frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)^2}{\xi^2}\right] - 2RT\ln\frac{1-\xi}{2} \tag{XI-16}$$

La expresión (XI-16) puede reducirse si consideramos que en el equilibrio $\mu_{H_2} + \mu_{I_2} - 2\mu_{HI} = 0$ y que el penúltimo término puede expresarse como:

$$\xi\left[RT\ln\frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)^2}{\xi^2}\right] = -\xi RT\ln K_x$$

Aplicando ahora (11-46) vemos que para esta reacción:

$$K_x = K_p/p^{\Delta\nu} \quad ; \quad \Delta\nu = 2 - (1 + 1) = 0 \quad ; \quad K_x = K_p$$

y entonces:

$$-\xi RT \ln K_x = -\xi RT \ln K_p = \xi \Delta G^o$$

Con estas simplificaciones la ecuación (XI-16) queda como:

$$G_{pura} = \mu_{H_2} + \mu_{I_2} + \xi \Delta G^o - 2RT \ln \frac{1}{2} \xi \qquad \text{(XI-17)}$$

Usando ahora (11-12); para μ_{H_2} y μ_{I_2}

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i = \mu_i + RT \ln x_i p$$

(XI-17) cambia a:

$$G_{pura} = \mu_{H_2}^o + RT \ln \frac{1 - \xi}{2} p + \mu_{I_2}^o + RT \ln \frac{1 - \xi}{2} p + \xi \Delta G^o$$

$$- 2RT \ln \frac{1 - \xi}{2}$$

$$G_{pura} = \mu_{H_2}^o + \mu_{I_2}^o + 2RT \ln p + \xi \Delta G^o \qquad \text{(XI-18)}$$

Finalmente, usando (XI-18) y (XI-14) en (XI-13), la energía libre de la mezcla reaccionante es:

$$G = \mu_{H_2}^o + \mu_{I_2}^o + 2RT \ln p + \xi \Delta G^o + 2RT \left[(1 - \xi) \ln \frac{1}{2} (1 - \xi) + \xi \ln \xi \right]$$

b) Si el I_2 está presente como sólido, el balance de moles en fase gas que se hizo en el inciso (a) cambia a:

	$H_2(g)$	+	$I_2(s)$	→	$2HI(g)$
iniciales	1		0		0
reaccionan	ξ		0		2ξ
equilibrio	$1 - \xi$		—		2ξ

Con ello, el número total de moles en fase gas, y las fracciones mol son:

$$n_T = 1 - \xi + 2\xi = 1 + \xi$$

$$x_{H_2} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \quad ; \quad x_{HI} = \frac{2\xi}{1 + \xi}$$

El ΔG_{mez} es ahora:

$$\Delta G_{mez} = NRT\sum_i x_i \ln x_i = RT(1 - \xi)\ln(1 - \xi) - RT(1 - \xi)\ln(1 + \xi) +$$

$$2\xi RT \ln 2\xi - 2\xi RT \ln(1 + \xi)$$

$$\Delta G_{mez} = RT\,[(1 - \xi)\ln(1 - \xi) + 2\xi \ln 2\xi - (1 + \xi)\ln(1 + \xi)] \quad \text{(XI-19)}$$

G_{pura} es, en este caso:

$$G_{pura} = (1 - \xi)\,\mu^{\circ}_{H_2}(T,P) + 2\xi\mu_{HI}(T,P) + \mu^{\circ}_{I_2}(T,P)$$

Usando (11-14a):

$$G_{pura} = (1 - \xi)\left[\mu_{H_2} - RT\ln\frac{1 - \xi}{1 + \xi}\right] + 2\xi\left[\mu_{HI} - RT\ln\frac{2\xi}{1 + \xi}\right] + \mu^{\circ}_{I_2(S)}$$

$$G_{pura} = \mu^{\circ}_{H_2} + \xi(\mu_{H_2} - \mu_{HI}) + \xi\left[RT\ln\frac{1 - \xi}{1 + \xi} - 2RT\ln\frac{2\xi}{1 + \xi}\right]$$

$$- RT\ln\frac{1 - \xi}{1 + \xi} + \mu^{\circ}_{I_2(s)} \quad \text{(XI-20)}$$

Esta expresión puede simplificarse al notar que $\mu_{H_2(g)} - \mu_{HI(g)} = 0$ en el equilibrio. Además:

$$\xi\left[RT\ln\frac{\dfrac{1 - \xi}{1 - \xi}}{\left(\dfrac{2\xi}{1 + \xi}\right)^2}\right] = -\xi RT\ln K_x$$

Empleando (11-46) para la reacción con el I_2 como sólido:

$$K_x = \frac{K_p}{p^{\Delta\nu}} \quad ; \quad \Delta\nu = 2 - 1 = 1 \quad ; \quad K_x = \frac{K_p}{p}$$

de donde

$$\xi RT\ln K_x = -\xi RT\ln\frac{K_p}{p} = -\xi RT\ln K_p + \xi RT\ln p = \xi\Delta G^{o} + \xi RT\ln p$$

Por último, como:

$$\mu_{H_2} = \mu^\circ_{H_2} + RT\ln p_{H_2} = \mu^\circ_{H_2} + RT\ln\frac{1-\xi}{1+\xi}p$$

la fórmula (XI-20) se reduce a:

$$G_{pura} = \mu^\circ_{H_2} + \mu^\circ_{I_2(s)} + \xi\Delta G^\circ + (1+\xi)\,RT\ln p \qquad \text{(XI-21)}$$

Sustituyendo (XI-19) y (XI-21) en (XI-13), la energía libre de la mezcla reaccionante cuando el yodo está presente como sólido es:

$$G = \mu^\circ_{H_2} + \mu^\circ_{I_2(s)} + \xi\Delta G^\circ + (1+\xi)\,RT\ln p + RT[(1-\xi)\ln(1-\xi) + 2\xi\ln 2\xi - (1+\xi)\ln(1+\xi)]$$

11-11A partir de los datos de la tabla 11-1, calcular K_p a 25°C, para la reacción $H_2(g) + S$ (rómbico) $\rightleftharpoons H_2S(g)$ ¿Cuál es la fracción molar de H_2 en la fase gaseosa del equilibrio?.

Utilizando los datos de la tabla 11-1 para la reacción del enunciado:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_r = -7.892 \text{ Kcal/mol}$$

de donde la constante de equilibrio usando (XI-5) es:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{7892\text{cal/mol}/1.9872\text{cal/°Kmol}(298.15°\text{K})} = 6.102 \times 10^5$$

Esta constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_p = 6.102 \times 10^5 = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \qquad \text{(XI-22)}$$

En el equilibrio, las moles de cada especie, las moles totales, y las fracciones molares son:

$$n_{H_2} = 1-\xi \quad n_{H_2S} = \xi \quad n_T = 1-\xi+\xi = 1 \quad ; \quad x_{H_2} = 1-\xi \quad x_{H_2S} = \xi$$

Usando estas expresiones en (XI-22):

$$6.102 \times 10^5 = \frac{\xi}{1 - \xi} \quad ; \quad \xi = 0.9999$$

de donde la fracción mol de H_2 es:

$$x_{H2} = 1 - \xi = 1.638 \times 10^{-6}$$

11-12. Considérese la reacción $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$, para la cual $\Delta G^\circ = 7740 + 4.14\ T \log_{10} T - 27.84\ T$ cal.

a) ¿A qué temperatura será la presión de equilibrio de oxígeno igual a una atm?.

b) Expresar $\log_{10} K_p$, ΔH° y ΔS° como función de la temperatura.

---

a) Para la reacción indicada en el enunciado:

$$K_p = p_{O_2}^{1/2}$$

y entonces empleando (XI-5)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}^{1/2} \qquad \text{(XI-23)}$$

Como en el equilibrio la presión del O_2 es 1 atm, entonces (XI-23) es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln 1 = 0$$

Como $\Delta G^\circ = 0$ cuando $p_{O_2} = 1$ atm, la expresión:

$$7740 + 4.14T \log_{10} T - 27.84T = 0 \qquad \text{(XI-24)}$$

nos permite calcular la temperatura T a la cual $p_{O_2} = 1$ atm. Como no es posible despejar T de (XI-24) emplearemos un método numérico para hallar la solución de (XI-24). Emplearemos en este caso el método de punto fijo. Este método consiste, a grandes rasgos, en lo siguiente: dada una función $f(x)$ de la cual se desea obtener una raíz, se construye otra función $g(x)$ tal que $g(x) = x$ (a esta función $g(x)$ se le conoce como función de iteración). La función $g(x)$ puede construirse fácilmente a partir de $f(x)$; por ejemplo si $f(T)$ es (XI-24) podemos construir una función $g(T)$ de la forma $f(T) = T$; esta sería:

$$T = \frac{7740 + 4.14\ T \log_{10} T}{27.84} = g(T) \qquad \text{(XI-25)}$$

Una vez construida $g(x) = x$, el método de punto fijo consiste en suponer una raíz inicial x_o con la cual puede calcularse la siguiente aproximación a la raíz x_1 como $x_1 = g(x_o)$; con este valor x_1 puede calcularse la segunda aproximación a la raíz x_2 como $x_2 = g(x_1)$ y así sucesivamente. El proceso termina cuando para alguna aproximación a la raíz x_i se cumpla que $[f(x_i)] < \epsilon$, donde ϵ es una cantidad muy pequeña y positiva. En nuestro caso, suponiendo como aproximación inicial a la raíz de (XI-24) a $T_o = 298$, la segunda aproximación T_1 será, usando (XI-25)

$$T_1 = g(T_o) = g(298) = \frac{7740 + 4.14(298) \log_{10}(298)}{27.84} = 387.66\ ^\circ K$$

Para probar si 387.66 es una buena aproximación a la raíz de (XI-24) (con $\epsilon = 0.05$) hacemos:

$$f(387.66) = 7740 + 4.14(387.66) \log_{10}(387.66) - 27.84(387.66) = 1101.78$$

$$|f(387.66)| = 1101.78 > \epsilon$$

de donde es necesario continuar con el proceso. Con T_1 podemos calcular T_2 como:

$$T_2 = g(T_1) = \frac{7740 + 4.14(387.66) \log_{10} 387.66}{27.84} = 427.23^\circ K\ ;$$

$$f(T_2) = 498.86 > \epsilon$$

Continuando en la misma forma:

	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6	i = 7	i = 8
$T_i = g(T_{i-1})$	445.14	453.33	457.09	458.82	459.62	459.98
$f(T_i)$	228.16	104.81	48.27	22.28	10.26	9.85
i = 9	i = 10	i = 11	i = 12	i = 13	i = 14	i = 15
460.15	460.23	460.27	460.29	460.296	460.3	460.301
2.3	1.10	0.5	0.2	0.11	0.5	0.03

Por lo tanto, cuando $T = 460.301^\circ K$, la presión del O_2 es 1 atm.

b) Sustituyendo la relación entre la energía libre y la temperatura del enunciado en la ecuación (XI-5) tenemos:

$$\ln(K_p)_o = -\Delta G^o / RT$$

$$\log_{10}(K_p)_o = \frac{-7740}{2.303\ RT} - \frac{4.14}{2.303\ R} \log_{10} T + \frac{27.84}{2.303\ R}$$

$$\log_{10}(K_p)_o = (-1691.41/T) + 6.083 - 0.904 \log_{10} T \qquad \text{(XI-26)}$$

Para expresar ΔH^o como función de la temperatura, podemos emplear la fórmula (11-54) del texto:

$$\frac{d\log_{10}K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{2.303RT^2} \qquad \text{(XI-27)}$$

Derivando (XI-26) respecto a T y sustituyendo en (XI-27) obtenemos:

$$\frac{d\log_{10}K_p}{dT} = \frac{1691.41}{T^2} - \frac{0.904}{2.303T} = \frac{\Delta H^o}{2.303RT^2}$$

$$\Delta H^o = \frac{1691.41(2.303RT^2)}{T^2} - \frac{0.904RT^2}{T}$$

$$\Delta H = 7740 - 1.79T \qquad \text{(XI-28)}$$

Para el ΔS^o, usando (XI-28) y el ΔG^o del enunciado en (11-56) obtenemos:

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o}{T} - \frac{\Delta G^o}{T}$$

$$\Delta S^o = \frac{7740}{T} - 1.79T - 7740 - 4.14\log_{10}T + 27.84$$

11-13

A partir de los datos de las tablas 7-1 y 11-1, hallar los valores de ΔG^o y ΔH^o para las reacciones:

$$MCO_3(s) \rightleftarrows MO(s) + CO_2(g) \quad (M = Mg, Ca, Sr, Ba)$$

Bajo la suposición temeraria de que ΔH^o para estas reacciones no depende de la temperatura, calcular las temperaturas a las cuales la presión de equilibrio del CO_2 en los sistemas óxido-carbonato alcanza 1 atm (esta es la temperatura de descomposición del carbonato).

Si M = Mg, usando las tablas 7-1 y 11-1:

$$MgCO_3(s) \rightleftarrows MgO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta H^o = \Delta H_p^o - \Delta H_r^o = -94.0518 - 143.84 - (-266) = 28.108 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^o = \Delta G_p^o - \Delta G_r^o = -94.2594 - 136.13 - (-246) = 15.61 \text{ Kcal/mol}$$

de donde la constante de equilibrio a 25°C es:

$$\ln(K_p)_o^{\circ} = -\Delta G^o/RT = -15610 \text{ cal/mol}/1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}} (298.15°\text{K}) =$$

$$-26.349$$

Usando ahora (11-58):

$$\ln(K_p)_T = \ln p_{CO_2} = \ln 1 = 0 = \ln(K_p)_o + \frac{\Delta H^o}{R}\left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right]$$

$$-26.349 + \frac{28108 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/°K mol}}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)°\text{K}^{-1} \; ; \quad -26.349 + 47.445 -$$

$$\frac{1445.94}{T} = 0 \quad ; \quad T = 670.52°\text{K}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para los demás metales:
Si M = Ca:

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta H^o = 94.05 - 151.9 - (-288.45) = 42.5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^o = -94.26 - 144.4 - (-269.78) = 31.12 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -31120/1.987(298.15) = -52.53$$

$$-52.53 + 71.74 - \frac{21439}{T} = 0 \qquad T = 1113.43°\text{K}$$

Si M = Sr:

$$SrCO_3(s) \rightleftarrows SrO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta H^o = 56.05 \text{ Kcal/mol} \qquad \Delta G^o = 43.84 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -74.0$$

$$-74.0 + 94.61 - \frac{28208.35}{T} = 0 \qquad T = 1368.67°\text{K}$$

Si M = Ba:

$$BaCO_3(s) \rightleftarrows BaO(s) + CO_{2(g)}$$

$$\Delta H^o = 63.84 \text{ Kcal/mol} \qquad \Delta G^o = 51.64 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -87.16$$

$$-87.16 + 107.76 - \frac{321.28}{T} - 83 = 0$$

$$T = 1559.65°K$$

11-14

El bromo ebulle a 58.2 °C; la presión de vapor a 9.3 °C es 100 mm. Calcular la energía libre estandar del $Br_2(g)$ a 25 °C.

Considerando la transformación:

$$Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$$

las constantes de equilibrio a 58.2 y 9.3°C son:

$p_{Br_2} = 1$ atm $\quad K_p = p_{Br_2} = 1 \quad \ln K_p(331.35°K) = 0$

$p_{Br_2} = 0.1315$ atm $\quad K_p = p_{Br_2} = 0.1315 \quad \ln K_p(282.45°K) = -2.0287$

Empleando (11-58), podemos calcular el ΔH^o de la transformación como:

$$\ln K_p(283.45°K) = \ln K_p(331.35°K) + \frac{\Delta H^o}{1.987}\left[\frac{1}{331.35} - \frac{1}{282.45}\right]$$

$$\Delta H^o = 7713.49 \text{ cal/mol}$$

Suponiendo que este ΔH^o permanece constante en todo el intervalo de temperatura, usando (11-58) podemos calcular la constante de equilibrio a 25°C.

$$\ln(K_p)_o = \ln K_p(282.45) - \frac{7713.49}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{282.45}\right) = -1.30497$$

Usando ahora (XI-5), la energía libre estandar del $Br_2(g)$ a 25°C es:

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_p)_o = -1.987(298.15)(-1.30497)$$

$$\Delta G^o = 773.09 \text{ cal/mol}$$

11-15.

El fósforo blanco sólido tiene una energía libre estándar convencional de cero a 25°C. El punto de fusión es 44.2°C; y $\Delta H^{o}_{fus} = 150$ cal/mol. La presión de vapor del fósforo blanco líquido tiene los valores:

p mm	1	10	100
T°C	76.6	128.0	197.3

a) Calcular ΔH^{o}_{vap} del fósforo líquido.
b) Calcular la temperatura de ebullición del líquido.
c) Calcular la presión de vapor en la temperatura de fusión.
d) Suponiendo que el fósforo sólido, el líquido y el gaseoso se encuentran en equilibrio en la temperatura de fusión, calcular la presión de vapor del fósforo blanco sólido a 25°C.
e) Calcular la energía libre estándar del fósforo gaseoso a 25°C.

---

a) Para calcular el ΔH^{o}_{vap} podemos usar la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación (11-62) del texto) que indica:

$$d\ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Integrando esta expresión:

$$\ln p = \frac{-\Delta H}{RT} + B \qquad \text{(XI-29)}$$

donde B es una constante. La fórmula (XI-29) es la ecuación de una recta (ln p v.s. $1/T$) con pendiente $-\Delta H/R$. Construyendo la tabla:

$\ln p$	0	2.3025	4.60517
$1/T$	0.00286	0.00249	0.2126

y empleando una regresión lineal como la descrita en el problema 5-9, la pendiente (V-24) y la ordenada al origen (V-25) toman los valores:

$$\frac{-\Delta H}{R} = -6273.933 \qquad B = 17.9372 \qquad \text{(XI-30)}$$

De aquí que el ΔH^{o}_{vap} del fósforo líquido sea:

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 6273.933(1.987) = 12.466 \text{ Kcal/mol}$$

b) Empleando los valores (XI-30) en (XI-29) obtenemos:

$$\ln p = \frac{-6273.933}{T} + 17.9372 \qquad \text{(XI-31)}$$

La temperatura de ebullición normal del líquido puede calcularse con esta expresión sustituyendo $p = 760$ mm:

$$\ln 760 = \frac{-6273.933}{T_{eb}} + 17.9372$$

$$T_{eb} = 555°\text{K}$$

c) Para conocer la presión de vapor a la temperatura de fusión 317.35°K empleamos (XI-31):

$$\ln p = \frac{-6273.933}{317.35} + 17.9372$$

$$p = 0.16 \text{ mm}$$

d) Suponiendo que la ecuación (XI-31) es válida a 25°C tenemos:

$$\ln p = \frac{-6273.933}{298.15} + 17.9372$$

$$p = 0.0448 \text{ mm}$$

e) Con la presión de vapor a 25°C y la ecuación (XI-5), la energía libre estándar del fósforo gaseoso es:

$$(K_p)_o = p_{P_4(g)} = \frac{.0448 \text{ mm}}{760 \text{ mm/atm}} = 5.893 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\Delta G^{\circ} = -1.987 \frac{\text{cal}}{°\text{K mol}} (298.15°\text{K}) \ln(5.893 \times 10^{-5}) = 5.769 \text{ Kcal/mol}$$

11-16.

Los valores de ΔG° y ΔH° para las reacciones:

$$C(\text{grafito}) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows CO(g)$$
$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g)$$

pueden obtenerse de las tablas 7-1 y 11-1.

a) Suponiendo que los valores del ΔH° no varían con la temperatura, calcular la composición (% en mol) de los gases en equilibrio con el grafito a 600°K y 1000°K si la presión total es 1 atm. Cualitativamente, ¿cómo cambiará la composición si se incrementa la presión?

b) Empleando los datos de capacidad calorífica de la tabla 7-2, calcular la composición a 600°K y 1000°K (1 atm) y comparar con los resultados de (a).

c) Empleando las constantes de equilibrio de (b), calcular la composición a 1000°K y 10 atm de presión.

---

a) Denominando a la reacción: C(grafito) + 1/2 O_2(g) $\rightleftarrows$ CO(g) la reacción número 1, y a la reacción CO(g) + 1/2 O_2(g) $\rightleftarrows$ CO_2 la reacción número 2, podemos, empleando las tablas 7-1 y 11-1, calcular los cambios ΔH° y ΔG° para cada reacción:

$$\Delta H_1^\circ = -26.4157 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_1^\circ = -32.8079 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_2^\circ = -94.0518 - (-26.4157) = -67.6361 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_2^\circ = -94.2598 - (-32.8079) = -61.4519 \text{ Kcal/mol} \qquad \text{(XI-32)}$$

Utilizando (XI-5) podemos calcular la constante de equilibrio a 25°C para cada reacción:

$$(K_{po})_1 = e^{-\Delta G_1^\circ/RT} = e^{32807.9/1.987(298.15)} = 1.1241 \times 10^{24}$$

$$(K_{po})_2 = e^{61451.9/1.987(298.15)} = 1.1199 \times 10^{45}$$

Empleando la ecuación (11-57), las constantes de equilibrio para ambas reacciones a 600°K son:

$$\ln K_{p1}(600_{°K}) = \ln(K_{po})_1 = \frac{-26415.7}{1.987}\left(-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15}\right) = 32.947$$

$$K_{p1}(600°K) = 2.0356 \times 10^{14}$$

$$\ln K_{p_2}(600°\text{K}) = \ln(K_{po})_2 - \frac{67636.1}{1.987} - \left(\frac{1}{600} + \frac{1}{298\ 15}\right) = 46.2933$$

$$K_{p_2}(600°\text{K}) = 1.2733 \times 10^{20}$$

Por otra parte las constantes de equilibrio pueden también escribirse como:

$$K_{p_1} = \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}} = \frac{p_T x_{CO}}{p_T^{1/2} x_{O_2}^{1/2}}$$

$$p_T = 1 \text{ atm}; \qquad K_{p_1} = \frac{x_{CO}}{x_{O_2}^{1/2}} = 2.0356 \times 10^{14} \qquad \text{(XI-33)}$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} = \frac{p_T x_{CO_2}}{p_T x_{CO} p_T^{1/2} x_{O_2}^{1/2}}$$

$$p_T = 1 \text{ atm} \; ; \quad K_{p2} = x_{CO2}/x_{CO} x_{O2}^{1/2} = 1.2733 \times 10^{20} \qquad \text{(XI-34)}$$

Las ecuaciones (XI-33) y (XI-34) junto con la expresión:

$$x_{CO} + x_{CO2} + x_{O2} = 1.0 \qquad \text{(XI-35)}$$

constituyen un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas: x_{CO_2}, x_{CO}, x_{O_2}. Despejando x_{O_2} de (XI-33)

$$x_{O2} = 2.4133 \times 10^{-29} x_{CO_2}^2 \qquad \text{(XI-36)}$$

Despejando x_{CO2} de (XI-34) y usando (XI-36) tenemos:

$$x_{CO2} = 6.2551 \times 10^5 x_{CO}^2 \qquad \text{(XI-37)}$$

Sustituyendo (XI-36) y (XI-37) en (XI-35) obtenemos:

$$6.2551 \times 10^5 x_{CO}^2 + x_{CO} + 2.4133 \times 10^{-29} x_{CO}^2 = 1.0;$$

$$6.2551 \times 10^5 x_{CO}^2 + x_{CO} - 1 = 0$$

cuya solución es:

$$x_{CO} = 0.001263 \qquad x_{CO} = 0.1263\%$$

Usando (XI-37) y (XI-36) las otras fracciones mol son:

$$x_{CO_2} = 6.2551 \times 10^5 (.001263)^2 \quad x_{CO2} = 0.99872 \quad x_{CO2} = 99.872\%$$

$$x_{co_2} = 2.4133 \times 10^{-29}(.001263)^2 \quad x_{o_2} = 3.8496 \times 10^{-35}$$

$$x_{o_2} = 3.8496 \times 10^{-33}\%$$

A 1000°K, siguiendo un procedimiento análogo encontramos:

$$\ln K_{p_1}(1000°K) = \ln(K_{po})_1 - \frac{26415.7}{1.987}\left(\frac{-1}{1000} + \frac{1}{298.15}\right) = 24.0841$$

$$K_{p_1}(1000°K) = 2.8815 \times 10^{10}$$

$$\ln K_{p_2}(1000°K) = \ln(K_{po})_2 - \frac{67636.1}{1.987}\left(-\frac{1}{1000} + \frac{1}{298.15}\right) = 23.60$$

$$K_{p_2}(1000°K) = 1.7765 \times 10^{10}$$

El sistema de tres ecuaciones es ahora:

$$\frac{x_{co}}{x_{o_2}^{1/2}} = 2.8815 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{co_2}}{x_{o_2}^{1/2}\, x_{co}} = 1.7765 \times 10^{10}$$

$$x_{co} + x_{co_2} + x_{o_2} = 1.0$$

Resolviendo este sistema:

$$0.616519\, x_{co}^2 + x_{co} - 1 = 0$$

de donde las fracciones mol toman los valores:

$$x_{co} = 0.69887 \qquad x_{co} = 69.88\%$$

$$x_{co_2} = 0.30111 \qquad x_{co_2} = 30.111\%$$

$$x_{o_2} = 5.882 \times 10^{-22} \qquad x_{o_2} = 5.882 \times 10^{-20}\%$$

Observando las ecuaciones (XI-33) y (XI-34) vemos que si la presión total aumenta x_{co_2} y x_{o_2} deben aumentar mientras que x_{co} debe disminuir.

b) En el inciso (a) se supuso que el ΔH^o era constante en el intervalo de temperaturas (298,1000). En este inciso no se hará esta aproximación sino que se usarán expresiones de ΔH^o en función de la temperatura.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Para obtener el ΔH^o como función de la temperatura usaremos la ecuación (7-72) del texto:

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(T_o) + \int_{T_o}^{T} \Delta C_p^o \, dT \qquad \text{(XI-38)}$$

Usando la tabla 7-2 para la reacción 1 el ΔC_{p1}^o es:

$$\Delta C_{p_1}^o = 6.3424 + 1.8363 \times 10^{-3}T - 2.801 \times 10^{-7}T^2 -$$

$$[(-1.265 + 14.008 \times 10^{-3}T - 103.31 \times 10^{-7}T_2 + 2.751 \times 10^{-9}T^3)$$

$$+ \frac{1}{2}(6.0954 + 3.2533 \times 10^{-3}T - 10.171 \times 10^{-7}T^2)]$$

$$\Delta C_{p_1}^o = 4.5597 - 1.379835 \times 10^{-2}T + 1.055945 \times 10^{-5}T_2 - 2.751 \times 10^{-9}T^3$$

Sustituyendo en (XI-38) e integrando obtenemos:

$$\Delta H_1^o(T) = -26415.7 + 4.5597(T - T_o) - \frac{1.37983 \times 10^{-2}}{2}(T_2 - T_o^2) +$$

$$+ \frac{1.055945 \times 10^{-5}}{3}(T^3 - T_o^3) - \frac{2.751 \times 10^{-9}}{4}(T^4 - T_o^4)$$

$$\Delta H_1^o(T) = -27249.736 + 4.5597T - 6.8991 \times 10^{-3}T^2$$

$$+ 3.5198 \times 10^{-6}T^3 - 6.8875 \times 10^{-10}T^4 \qquad \text{(XI-39)}$$

Usando ahora la expresión (XI-39) en la ecuación (11-57), la constante de equilibrio de la reacción 1 a 600°K es:

$$\ln K_{p_1}(600°K) = \ln(K_{po})_1 + \int_{298.15}^{600} \frac{\Delta H_1^o(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p_1}(600°K) = 55.379 - \frac{27249.736}{1.987}\left[-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15}\right] +$$

$$\frac{4.5597}{1.987}\ln\frac{600}{298.15} - \frac{6.8991 \times 10^{-3}}{1.987}(600 - 298.15) + \frac{3.5198 \times 10^{-6}}{1.987(2)}$$

$$\times (600^2 - 298.15_2) - \frac{6.8875 \times 10^{-10}}{3(1.987)}(600^3 - 298.15^3) = 33.0136$$

$$K_{p_1}(600°K) = 2.1759 \times 10^{14} \qquad \text{(XI-40)}$$

Para la reacción 2:

$$\Delta C^{o}_{p_2} = -3.0211 + 6.63705 \times 10^{-3}T - 2.61635 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta H^{o}_{2}(T) = \Delta H^{o}_{2}(T_o) + \int_{T_o}^{T} \Delta C^{o}_{p_2}\, dT$$

$$\Delta H^{o}_{2}(T) = -67007.726 - 3.0211T + 3.318525 \times 10^{-3}T^2 - 8.71166 \times 10^{-7}T^3$$

$$\ln K_{p_2}(600°K) = \ln(K_{po})_2 + \int_{298.15}^{600} \frac{\Delta H^{o}_{2}(T)}{RT^2}\, dT$$

$$\ln K_{p_2}(600) = 103.729 - \frac{67007.726}{1.987}\left[-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15}\right] - \frac{3.0211}{1.987} \times \ln\frac{600}{298.15} + \frac{3.318525 \times 10^{-3}}{1.987}(600 - 298.15) - \frac{8.71166 \times 10^{-7}}{2(1.987)} \times (600^2 - 298.15^2)$$

$$\ln K_{p_2}(600°K) = 46.2078$$

$$K_{p_2}(600°K) = 1.1689 \times 10^{20} \qquad \text{(XI-41)}$$

Al igual que en el inciso (a), podemos escribir las constantes de equilibrio para ambas reacciones a 600°K como:

$$\frac{x_{CO}}{x_{O_2}^{1/2}} = 2.1759 \times 10^{14}$$

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}x_{O_2}^{1/2}} = 1.1689 \times 10^{20}$$

que junto con la ecuación:

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} = 1.0$$

constituyen un sistema cuya solución (con el mismo procedimiento de (a)) es:

$$x_{CO} = 0.001363 \qquad x_{CO} = 0.1363\%$$

$$x_{CO_2} = 0.99863 \qquad x_{CO_2} = 99.863\%$$

$$x_{O_2} = 3.9263 \times 10^{-35} \qquad x_{O_2} = 3.9263 \times 10^{-33}\%$$

Las constantes de equilibrio a 1000°K serán:

$$\ln K_{p1}(1000°\text{K}) = \ln(K_{po})_1 + \int_{298.15}^{1000} \Delta H_1^o(T)/RT^2\, dT$$

$$\ln K_{p_1}(1000°\text{K}) = 24.355$$

$$K_{p_1}(1000°\text{K}) = 3.78 \times 10^{10}$$

$$\ln K_{p_2}(1000°\text{K}) = \ln(K_{po})_2 + \int_{298.15}^{1000} \Delta H_2^o(T)/RT^2\, dT$$

$$\ln K_{p_2}(1000°\text{K}) = 23.476$$

$$K_{p_2}(1000°\text{K}) = 1.5698 \times 10^{10}$$

El sistema de tres ecuaciones es ahora:

$$\frac{x_{CO}}{x_{O_2}^{1/2}} = 3.78 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}x_{O_2}^{1/2}} = 1.5698 \times 10^{10} \qquad x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} = 1.0$$

cuya solución son las fracciones mol:

$$x_{CO} = 0.76 \qquad x_{CO} = 76.0\%$$

$$x_{CO_2} = 0.23992 \qquad x_{CO_2} = 23.992\%$$

$$x_{O_2} = 4.04327 \times 10^{-22} \qquad x_{O_2} = 4.0432 \times 10^{-20}\%$$

Como puede verse de estos resultados, tanto a 600°K como a 1000°K, el cálculo de las fracciones mol suponiendo que el ΔH^o es independiente de la temperatura comparado con aquel de donde si se usó la dependencia de ΔH^o con T, no es significativo.

c) Usando los valores para las constantes de equilibrio de ambas reacciones calculados en el inciso (b), tenemos que a 10 atm:

$$K_{p1} = 3.78 \times 10^{10} = \frac{p_T x_{CO}}{p_T^{1/2} x_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_{p2} = 1.3698 \times 10^{10} = \frac{p_T x_{CO_2}}{p_T x_{CO} p_T^{1/2} x^{1/2}{}_{O_2}}$$

$$\frac{x_{CO}}{x_{O2}^{1/2}} = 1.1953 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}x_{O2}^{1/2}} = 4.9641 \times 10^{10}$$

Empleando

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O2} = 1.0$$

las tres ecuaciones tienen como solución:

$$x_{CO} = 0.38486 \qquad x_{CO} = 38.486\%$$

$$x_{CO2} = 0.61513 \qquad x_{CO2} = 61.513\ \%$$

$$x_{O2} = 1.0366 \times 10^{-21} \qquad x_{O2} = 1.0366 \times 10^{-19}\%$$

11-17.

Demostrar que en una mezcla ideal ternaria se obtiene el mínimo de energía libre si $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$.

Para una mezcla ternaria, el ΔG_{mez} (ecuación (11-16)) toma la forma:

$$\Delta G_{mezcla} = NRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3)$$

Las condiciones que deben cumplirse en el mínimo son:

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_1} = NRT(\ln x_1 + 1) = 0 \qquad \text{(XI-42)}$$

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_2} = NRT(\ln x_2 + 1) = 0 \qquad \text{(XI-43)}$$

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_3} = NRT(\ln x_3 + 1) = 0 \qquad \text{(XI-44)}$$

Restando (XI-43) de (XI-42) se obtiene:

$$\ln x_2 + 1 - \ln x_1 - 1 = 0$$

$$\ln x_2 = \ln x_1 \quad ; \quad x_1 = x_2$$

De igual forma, restando (XI-44) de (XI-43):

$$\ln x_a + 1 - \ln x_3 - 1 = 0$$

$$\ln x_2 = \ln x_3 \quad ; \quad x_2 = x_3$$

Como, por otra parte:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.0$$

entonces

$$3x_1 = 1 \quad ; \quad x_1 = \frac{1}{3} = x_2 = x_3$$

11-18.

Demostrar que si se establecen dos o más equilibrios en un sistema, cada uno está regido por una condición de equilibrio del tipo de la ecuación (11-33a).

Considerando los equilibrios:

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D \qquad \text{avance} = \xi$$

$$\gamma' C + \delta' D \rightleftharpoons \epsilon E + \phi F \qquad \text{avance} = \xi'$$

el número de moles de cada especie después de que han transcurrido ξ un dades de reacción es:

$$n_A = n_A^\circ - \alpha\xi \qquad n_C = n_C^\circ + \gamma\xi - \gamma'\xi' \qquad n_E = n_E^\circ + \epsilon\xi'$$

$$n_B = n_B^\circ - \beta\xi \qquad n_D = n_D^\circ + \gamma\xi - \gamma'\xi' \qquad n_F = n_F^\circ + \phi\xi'$$

de donde:

$$dn_A = -\alpha d\xi \qquad dn_C = \gamma d\xi - \gamma' d\xi' \qquad dn_E = \epsilon d\xi'$$

$$dn_B = -\beta d\xi \quad dn_D = \delta d\xi - \delta' d\xi \quad dn_F = \phi d\xi' \qquad \text{(XI-45)}$$

Para cualquier composición la energía libre tiene la forma:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \qquad (T \text{ y } p \text{ constantes})$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F$$

Sustituyendo (XI-45) en esta expresión:

$$dG = d\xi(-\mu_A\alpha - \mu_B\beta + \mu_C\gamma + \mu_D\delta) + d\xi'(-\mu_C\gamma' - \mu_D\delta' + \mu_E\epsilon + \mu_F\phi)$$

En el equilibrio, $(dG/d\xi)_{T,p} = 0$ y $(dG/d\xi')_{T,p} = 0$, entonces:

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = (\mu_C\gamma + \mu_D\delta - \mu_A\alpha - \mu_B\beta) + \frac{d\xi}{d\xi}(\mu_E\epsilon + \mu_F\phi - \gamma'\mu_C - \delta'\mu_D)$$

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = \frac{d\xi}{d\xi'}(\mu_C\gamma + \mu_D\delta - \mu_A\alpha - \mu_B\beta) + (\mu_C\epsilon + \mu_F\phi - \mu_C\gamma' - \mu_D\delta')$$

pero como en el equilibrio $d\xi'/d\xi = 0$ y $d\xi/d\xi' = 0$, tenemos

$$\sum_i \mu_i\nu_i = 0 \quad \sum_i \mu_i\nu_i' = 0$$

es decir, el segundo equilibrio está regido al igual que el primero, por una condición del tipo (11-33a).

11-19

Considérese la disociación de tetraóxido de nitrógeno: $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$ a 25°C. Supóngase que un mol de N_2O_4 está encerrado en una vasija bajo una atmósfera de presión. Empleando los datos de la tabla 11-1.

a) Calcular el grado de disociación.
b) Si se introducen 5 moles de argón y se somete a la mezcla a una presión total de 1 atm, ¿Cuál es el grado de disociación?.
c) Si el volumen de la vasija determinado por las condiciones especificadas en (a) se mantiene constante y se introducen 5 moles de argón, ¿Cuál será el grado de disociación?.

---

a) Si α es el grado de disociación en el equilibrio el número de moles es:

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$
$$(1 - \alpha) \qquad 2\alpha$$

de donde el número total de moles será:

$$n_T = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$$

Con ello, las fracciones mol de cada especie son:

$$x_{N_2O_4} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha) \qquad x_{NO_2} = 2\alpha/1 + \alpha$$

La constante de equilibrio K_p a $p = 1$ atm es entonces:

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{p^2 x^2_{NO_2}}{p x_{N_2O_4}} = \frac{x^2_{NO_2}}{x_{N_2O_4}}$$

$$K_p = \frac{(2\alpha/1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)/(1 + \alpha)} = \frac{4\alpha^2(1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2(1 - \alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \qquad \text{(XI-46)}$$

Por otra parte empleando la tabla 11-1:

$$\Delta G^o = \Delta G^o_p - \Delta G^o_r = 2(12.39) - 23.491 = 1.289 \text{ Kcal/mol}$$

de donde el K_p toma el valor de:

$$K_p = e^{-1289/1.987(298.15)} = 0.113516 \qquad \text{(XI-47)}$$

Sustituyendo en (XI-46) y resolviendo para α:

$$0.113516 = \frac{4\alpha}{1 - \alpha^2}$$

$$4.113516\ \alpha^2 = 0.113516;\ \alpha = 0.16612$$

Es decir, se disocia el 16.61% del $N_2O_4(g)$.

b) Como el argón es un gas inerte, el número de moles en el equilibrio es:

$$N_2O_4(g) + 5Ar(g) \rightleftarrows 2NO_2(g) + 5Ar(g)$$
$$1 - \alpha \qquad 5 \qquad 2\alpha \qquad 5$$

de donde el número total de moles es:

$$n_T = (1 - \alpha) + 5 + 2\alpha = 6 + \alpha$$

Las fracciones mol y la constante de equilibrio son entonces:

$$x_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{6 + \alpha} \qquad x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{6 + \alpha}$$

$$K_p = \frac{x^2_{NO_2}}{x_{N_2O_4}} = \frac{[2\alpha/(6 + \alpha)]^2}{(1 - \alpha)/(6 + \alpha)} = \frac{4\alpha^2(6 + \alpha)}{(6 + \alpha)^2(1 - \alpha)} = \frac{4\alpha_2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

Usando ahora (XI-47), el grado de disociación es:

$$0.113516 = \frac{4\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

$$4.113516\alpha^2 + 0.56758\alpha - 0.681096 = 0$$

$$\alpha = 0.3437$$

es decir, con la presencia de un gas inerte a la misma presión, la disociación del $N_2O_4(g)$ aumenta a 34.37%.

c) El volumen de la vasija a las condiciones de (a) es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol}(0.82 \text{ 1 atm}/95 \text{ mol})(298.15 \text{ °K})}{1 \text{ atm}} = 24\,448 \text{ l}$$

Al introducir 5 moles de argón la presión se modifica a:

$$p = \frac{6 \text{ mol}(.082 \text{ 1 atm}/^\circ\text{K mol})(298.15^\circ\text{K})}{24.448 \text{ l}} = 6 \text{ atm}$$

Entonces la constante K_p cambia a:

$$K_p = \frac{p^2 x^2_{NO_2}}{p x_{N_2O_4}} = \frac{p(4\alpha^2)}{6 - 5\alpha - \alpha^2} = \frac{24\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

y el grado de disociación es:

$$0.113516 = \frac{24\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

$$24.113516\alpha_2 + 0.567558\alpha - 0.681069 = 0$$

$$\alpha = 0.1567$$

11-20. El grado de disociación del N_2O_4 es una función de la presión. Demostrar que si la mezcla permanece en equilibrio, a medida que la presión cambia, la compresibilidad aparente es $(-1/V)(\partial V/\partial p)_T = (1/p)[1 + \frac{1}{2}\alpha(1 - \alpha)]$.

Demostrar que esta cantidad tiene un valor máximo en $p = (1/4)K_p$.

Si consideramos un mol de N_2O_4, el número total de moles es $(1 + \alpha)$ (ver problema anterior). Suponiendo comportamiento ideal para la mezcla gaseosa, la expresión para el volumen es:

$$V = \frac{n_T RT}{p} = \frac{(1 + \alpha)RT}{p} \qquad \text{(XI-48)}$$

de la cual podemos obtener la derivada con respecto a la presión, a temperatura constante, como

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -(1 + \alpha)\frac{RT}{p^2} + \frac{RT}{p}\left(\frac{\partial d}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(XI-49)}$$

Para obtener la derivada de α con respecto a p, aprovecharemos el resultado alcanzado en el problema anterior,

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \qquad \text{(XI-50)}$$

para despejar el valor de α, es decir

$$\alpha = \left(\frac{K_p}{K_p + 4p}\right)^{1/2} \qquad \text{(XI-51)}$$

La derivada buscada es, entonces

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{-4K_p}{(K_p + 4p)^2}\right) = -\frac{2\alpha^3}{K_p} \qquad \text{(XI-52)}$$

Sustituyendo esta última expresión en (XI-49), podemos obtener la compresibilidad aparente aprovechando también la ecuación (XI-48) para el volumen, y obtenemos

$$\beta = (-1/V)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} + \frac{2\alpha^3}{(1+\alpha)K_p} \qquad \text{(XI-53)}$$

Sustituyendo ahora el valor de K_p de la ecuación (XI-50) obtenemos, mediante un poco de manejo algebraico,

$$\beta = (1/p)\left[1 - \frac{\alpha(1-\alpha)}{2}\right] \qquad \text{(XI-54)}$$

que es la expresión deseada.

Procederemos ahora a tratar de demostrar que esta cantidad presenta un máximo para $p = (1/4)K_p$.

Para empezar, simplificaremos la ecuación (XI-51) para alfa, multiplicando y dividiendo entre K_p, dentro del radical, para obtener

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/K_p}\right)^{1/2}$$

Sea

$$f = \frac{4p}{K_p} \qquad \text{(XI-55)}$$

lo que sustituido en la ecuación anterior lleva a que

$$\alpha = \left(\frac{1}{1+f}\right)^{1/2} \qquad \text{(XI-56)}$$

Con esto, es claro que el coeficiente de compresibilidad aparente ha quedado reducido a una expresión que depende de f (y de K_p, aunque éste no depende de la presión). Ya que el grado de disociación es una cantidad entre 0 y 1, f sólo puede tomar valores positivos. Procederemos a encontrar los valores extremos de β igualando su derivada con respecto a f a cero. Para ello, sustituiremos también $p = (4/fK_p)$, de (XI-55), en (XI-54).

$$\frac{d\beta}{df} = 0 = \frac{4}{fK_p}\,\frac{d\left[1 + \frac{\alpha}{2}(1-\alpha)\right]}{d\alpha}\,\frac{d\alpha}{df} - \frac{4}{f^2K_p}\left[1 + \frac{\alpha}{2}(1-\alpha)\right]$$

$$0 = \left(\alpha - \frac{1}{2}\right)\frac{d\alpha}{df} - \frac{1}{f}\left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2}\right) \qquad \text{(XI-57)}$$

Para obtener $(d\alpha/df)$, emplearemos (XI-56), siendo el resultado

$$\frac{d\alpha}{df} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{1+f}\right)^{-1/2}\left(-\frac{1}{(1+f)^2}\right) = -\frac{1}{2}\alpha^3$$

el cual sustituiremos en (XI-57), para alcanzar la expresión, empleando así mismo (XI-55) con K_p de (XI-50),

$$0 = \left(\alpha - \frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\alpha^3\right) + \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2}\right) \qquad \text{(XI-58)}$$

Reduciendo, podemos llegar al siguiente polinomio en α, del cual es necesario conocer sus raíces, pues esos son los valores de α para los cuales la compresibilidad presenta un extremo

$$2\alpha^4 - \alpha^3 - 4\alpha^2 + 3\alpha - 4 = 0$$

Las raíces de (XI-58) pueden obtenerse mediante un procedimiento numérico común, por ejemplo el método de Newton-Raphson descrito en el problema 19-11, o el de punto fijo, ocho problemas atrás de este capítulo. El resultado es que el polinomio en alfa tiene dos raíces reales (una positiva y otra negativa) y dos complejas. El polinomio puede escribirse factorizado como sigue,

$$(\alpha + 1.67)(\alpha - 1.63)(2\alpha^2 - 1.08\alpha + 1.4875) = 0$$

Como las raíces reales son $\alpha_1 = 1.63$ y $\alpha_2 = -1.67$, y no tienen significado físico, resulta ser que la compresibilidad aparente no presenta un punto extremo para $0 \leq \alpha \leq 1$, contra lo que indica el enunciado. Es mas, para valores adecuados de alfa, la derivada (XI-57) resulta ser siempre negativa, es decir, que la compresibilidad aparente decrece conforme f crece (mientras tanto α decrece). Para cerciorarnos de lo anterior, hemos tabulado a β contra f y α, donde resulta claro que no existe el valor extremo citado:

f	α	$\beta \times K_p$
0.0	1.0	.....
0.1	0.9534	39.11
0.3	0.377	12.61
0.6	0.7906	6.115
1.0	0.7071	3.586
2.0	0.5773	1.756
5.0	0.4083	0.703

15.0	0.25	0.242
24.0	0.2	0.153
99.0	0.1	0.039

11-21.

A 25°C, los diversos isómeros del C_5H_{10} en la fase gaseosa tiene las siguientes energías libres y entalpias de formación (todos los valores en kcal/mol)

	A	B	C	D
ΔH_f^o	—5.000	—6.710	—7.590	—8.680
ΔG_f^o	18.787	17.173	16.575	15.509
$\log_{10} K_f$	—13.7704	—12.5874	—12.1495	—11.3680

	E	F	G
ΔH_f^o	—6.92	—10.17	—18.46
ΔG_f^o	17.874	14.267	9.23
$\log_{10} K_f$	—13.1017	—10.4572	—6.7643

A = 1—pentano
B = cis—2—penteno
C = trans—2—penteno
D = 2—metil—1—buteno
E = 3—metil—1—buteno
F = 2—metil—2—buteno
G = ciclopentano

Considere los equilibrios

$$A \rightleftarrows B \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows E \rightleftarrows F \rightleftarrows G$$

que podrían establecerse utilizando un catalizador apropiado.

a) Calcular las relaciones molares: (A/G); (B/G), . . . , (F/G) presentes en el equilibrio a 25°C.
b) ¿Dependen estas relaciones de la presión total?
c) Calcular el porcentaje molar de las diversas especies de la mezcla en equilibrio.
d) Calcular la composición de la mezcla en equilibrio a 500°K.

---

a) Considerando el equilibrio $A \rightleftarrows G$, con los datos del enunciado ΔG^o es:

$$\Delta G^o = \Delta G_p^o - \Delta G_r^o = 9230 - 18787 = -9557 \text{ cal/mol}$$

de donde la constante K_p será:

$$K_p = e^{9557/1.987(298.15)} = 1.01402 \times 10^7$$

Considerando que el número total de moles es de uno, en el equilibiro las moles de cada especie son:

$$A \rightleftarrows G$$

$$1 - \alpha \qquad \alpha$$

$$n_T = 1 - \alpha + \alpha = 1 \qquad x_A = 1 - \alpha \qquad x_G = \alpha$$

de donde K_p puede escribirse como:

$$K_p = \frac{p_G}{p_A} = \frac{px_G}{px_A} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Con ello α toma el valor:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 1.01402 \times 10^7 \qquad \alpha = 0.999999$$

y entonces las fracciones mol al equilibiro y la relación molar A/G son:

$$x_A = 9.861 \times 10^{-8} \qquad x_G = 0.99999$$

$$A/G = x_A/x_G = 9.86 \times 10^{-8}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para los demás equilibrios encontramos:

Equilibrio $B \rightleftarrows G$

$$\Delta G^o = 9230 - 17173 = -7943 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = e^{7943/298.15(1.987)} = 6.6505 \times 10^5$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 6.6505 \times 10^5 \quad ; \quad \alpha = 0.999998$$

$$x_B = 1.5 \times 10^{-6} \qquad x_G = 0.999998$$

$$B/G = x_B/x_G = 1.5 \times 10^{-6}$$

Equilibrio $C \rightleftarrows G$

$$\Delta G^o = -7345 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 2.4236 \times 10^5$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 2.4236 \times 10^5 \quad ; \quad \alpha = 0.999995$$

$$x_C = 4.125 \times 10^{-6} \qquad x_G = 0.999995 \qquad C/G = 4.126 \times 10^{-6}$$

Equilibrio $D \rightleftarrows G$

$$\Delta G^o = -6279 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 4.0087 \times 10^4$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 4.0087 \times 10^4 \quad ; \quad \alpha = 0.999975$$

$$x_D = 2.494 \times 10^{-5} \qquad x_G = 0.999975 \qquad D/G = 2.49 \times 10^{-5}$$

Equilibrio $E \rightleftarrows G$

$$\Delta G^o = -8644 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 2.1714 \times 10^6$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad ; \quad \alpha = 0.999999$$

$$x_E = 4.6 \times 10^{-7} \qquad x_G = 0.999999 \qquad E/G = 4.6 \times 10^{-7}$$

Equilibrio $F \rightleftarrows G$

$$\Delta G^o = -5037 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 4.926 \times 10^3$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = 4.926 \times 10^3 \quad ; \quad \alpha = 0.99979$$

$$x_F = 2.029 \times 10^{-4} \qquad x_G = 0.99979 \quad ; \quad F/G = 2.029 \times 10^{-4}$$

b) Como puede verse de, los resultados del inciso (a),las relaciones molares calculadas no dependen de la presión.

c) El porcentaje molar del compuesto A es simplemente, usando los resultados en (a):

$$n_T = 1 \text{ mol} \qquad x_A = \frac{n_A}{n_T} \qquad x_A = n_A \frac{9.86 \times 10^{-8} \text{ moles}}{1 \text{ mol}} \times 100$$

$$\%A = 9.86 \times 10^{-6}$$

y de igual forma para los demás isómeros:

$$\%B = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$\%C = 4.125 \times 10^{-4}$$

$$\%D = 2.494 \times 10^{-3}$$

$$\%E = 4.6 \times 10^{-5}$$

$$\%F = 2.029 \times 10^{-2}$$

$$\%G = 99.979$$

d) Para el equilibrio $A \rightleftharpoons G$, podemos calcular la constante de equilibrio a 500 °K usando la ecuación (11-58) del texto:

$$\ln K_p(500°\text{K}) = \ln(K_p)_o + \frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)$$

donde, usando los datos del enunciado:

$$\Delta H^o = -18460 + 5000 = -13460 \text{ cal/mol}$$

Con ello,

$$\ln K_p(500°\text{K}) = \ln 1.01402 \times 10^7 - \frac{13460}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500}\right)$$

$$K_p(500°\text{K}) = \frac{x_G}{x_A} = 1053.495 \qquad \text{(XI-59a)}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SAPIENTIA QUITO

Empleando el mismo procedimiento para los demás equilibrios:

$B \rightleftarrows G$

$$\Delta H^o = -11750$$

$$\ln K_p(500\,^\circ\text{K}) = \ln 6.6505 \times 10^5 - \frac{11750}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500}\right)$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_A}{x_B} = 221.567 \qquad \text{(XI-59}b\text{)}$$

$C \rightleftarrows G$

$$\Delta H^o = -10870$$

$$\ln K_p(500\,^\circ\text{K}) = \ln 2.4236 \times 10^5 - \frac{10870}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500}\right) \qquad \text{(XI-59}c\text{)}$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_C} = 147.076$$

$D \rightleftarrows G$

$$D \rightleftarrows G \qquad \Delta H^o = -9780$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_D} = 51.128 \qquad \text{(XI-59}d\text{)}$$

$E \rightleftarrows G$

$$\Delta H^o = -11540$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_E} = 834.717 \qquad \text{(XI-59}e\text{)}$$

$F \rightleftarrows G$

$$\Delta H^o = -8290$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_F} = 17.342 \qquad \text{(XI-59}f\text{)}$$

Usando las ecuaciones (XI-59) junto con:

$$x_A + x_B + x_C + x_D + x_E + x_F + x_G = 1.0$$

obtenemos:

$$1.090681\ x_G = 1.0$$

$$x_G = 0.91685 \qquad \%\text{mol}G = 91.685$$

Usando este resultado en (XI-59), los demás porcentajes son:

$$\%F = 5.2869$$

$$\%E = 0.10983$$

$$\%D = 1.7932$$

$$\%C = 0.62338$$

$$\%B = 0.4138$$

$$\%A = 0.087$$

11-22.

Considérese la síntesis del formaldehido:

$$CO(g) + H_2(g) \rightleftarrows CH_2O(g)$$

A 25°C, $\Delta G^\circ = 6.5$ kcal y $\Delta H^\circ = -1.3$ kcal. Para $CH_2O(g)$ tenemos: $C_p = 4.498 + 13.953 \times 10^{-3}\,T - 3.73 \times 10^{-6}\,T^2$ cal/grad.mol. Las capacidades caloríficas de $H_2(g)$ y $CO(g)$ se encuentran en la tabla 7-2.

a) Calcular el valor de K_p a 1000°K, suponiendo que ΔH° es independiente de la temperatura.

b) Calcular el valor de K_p a 1000°K, teniendo en cuanta la variación de ΔH° con la temperatura y comparar con el resultado de (a).

c) A 1000°K comparar el valor de K_x a 1 atm, con el correspondiente a 5 atm.

---

a) La constante de equilibrio K_p a 1000°K puede calcularse empleando (11-58) como:

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = \ln K_{p_0} + \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

La constante de 25°C es:

$$\ln(K_p)_o = -6500/298.15(1.987) = -10.97187$$

de donde a 1000°K

$$\Delta H^o = -1300$$

$$\ln K_p(1000°K) = -10.97187 - \frac{1300}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{1000}\right)$$

$$K_p(1000°K) = 3.682 \times 10^{-6}$$

b) Si el ΔH^o no es independiente a la temperatura, usando (7-72)

$$\Delta H_T^o = \Delta H^o + \int_{T_o}^{T} \Delta C_p^o \, dT$$

podemos calcular el ΔH^o como función de T. Empleando la tabla 7-2 y el C_p para $CH_2O(g)$ del enunciado, el ΔC_p^o es:

$$\Delta C_p^o = C_{pCH_2O(g)}^o - C_{pCO(g)}^o - C_{pH_2(g)}^o$$

$$\Delta C_p^o = -8.7913 + 1.23166 \times 10^{-2}T - 3.9307 \times 10^{-6}T^2$$

de donde el $\Delta H^o(T)$ toma la forma:

$$\Delta H_T^o = -1300 - 8.7913(T - T_o) + \frac{1.231662 \times 10^{-2}}{2}(T^2 - T^2{}_o) - \frac{3.9307 \times 10^{-6}}{3}(T^3 - T_o^3)$$

$$\Delta H_T^o = 808.419 - 8.7913T + 6.1583 \times 10^{-3}T^2 - 1.310233 \times 10^{-6}T^3$$

Empleando ahora (11-57) del texto, la constante de equilibrio a 1000°K es:

$$\ln K_p(1000°K) = \ln K_{po} + \int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT$$

$$\ln K_p(1000°K) = -10.97187 + \frac{808.419}{1.987}\left(-\frac{1}{1\,000} + \frac{1}{298.15}\right) - \frac{8.7913}{1.987}\ln\frac{1000}{298.15} + \frac{6.1583 \times 10^{-3}}{1.987}(1000 - 298.15)$$

$$-\frac{1.319233 \times 10^{-6}}{2(1.987)}\,(1000^2 - 298.15^2) \qquad K_p(1000°K) = 1.3799 \times 10^{-6}$$

c) Usando la expresión (11-46) del texto, la relación entre K_p y K_x es:

$$K_p = K_x p^{\Delta\nu}$$

donde para nuestra reacción:

$$\Delta\nu = 1 - (1 + 1) = -1$$

y entonces:

$$K_p = K_x p^{-1} \quad ; \quad K_x = pK_p$$

A 1000°K y 1 atm de presión:

$$(K_x)_{1\ atm} = (1)K_p = 1.3799 \times 10^{-6} \qquad \text{(XI-60)}$$

A 1000°K y 5 atm de presión:

$$(K_x)_{5\ atm} = 5K_p = 6.8995 \times 10^{-6} \qquad \text{(XI-61)}$$

Comparando (XI-60) y (XI-61) encontramos:

$$5(K_x)_{1\ atm} = (K_x)_{5\ atm}$$

11-23.

En un campo gravitatorio, el potencial químico de una especie se aumenta en la energía potencial requerida para elevar un mol de material, del nivel del suelo a la altura z. Entonces: $\mu_i(T,p,z) = \mu_i(T,p) + M_i g z$, en la cual $\mu_i(T,p)$ es el valor de μ_i al nivel del suelo, M_i es el peso molecular y g la aceleración gravitatoria.

a) Demostrar que si deseamos que el potencial químico sea el mismo en cualquier parte de la columna isotérmica de un gas ideal, esta forma de potencial químico da la ley de distribución barométrica: $p_i = p_{io} \exp(-M_i g z / RT)$.

b) Demostrar que la condición de equilibrio químico es independiente de la presencia o ausencia de campo gravitatorio.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

c) Deducir expresiones para la entropía y entalpia como funciones de z (Sugerencia: expresar la diferencial de μ_i en términos de dT, dz y dp).

---

a) Deseamos que el potencial químico sea el mismo en cualquier parte de la columna isotérmica, es decir que:

$$\left[\frac{\partial \mu_i(T,p,z)}{\partial z}\right]_{T,ni} = 0 \qquad \text{(XI-62)}$$

donde

$$\mu_i(T,p,z) = \mu_i^\circ(T,p) + M_i g z \qquad \text{(XI-63)}$$

Utilizando la ecuación (11-12) para $\mu_i(T,p)$:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln p_i$$

en (XI-63), encontramos:

$$\mu_i(T,p,z) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln p_i + M_i g z \qquad \text{(XI-64)}$$

Usando ahora (XI-64) en la condición (XI-62) tenemos:

$$\frac{\partial \mu_i(T,p,z)}{\partial z} = \frac{RT}{p_i}\frac{\partial p_i}{\partial z} + M_i g = 0$$

de donde:

$$\frac{dp_i}{dz} = \frac{-M_i g}{RT} p_i$$

$$\frac{dp_i}{p_i} = \frac{-M_i g}{RT} dz$$

$$\int \frac{dp_i}{p_i} = \ln p_i = \frac{-M_i g}{RT} z + C$$

Para evaluar la constante C hacemos: cuando $z = 0$ (nivel del suelo) $p_i = p_{io}$ donde p_{io} es la presión de i a ese nivel. Con ello:

$$C = \ln p_{io}$$

de donde

$$\ln p_i = \ln p_{io} - \frac{M_i p}{RT} z$$

$$\ln \frac{p_i}{p_{io}} = \frac{-M_i g z}{RT}$$

$$p_i = p_{io}\, e^{-M_i g z/RT}$$

que es la ley de distribución barométrica.

b) Supongamos una mezcla de varias especies químicas que pueden reaccionar según la ecuación:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

donde A, B, C, y D representan fórmulas químicas y α, β, γ y δ son los coeficientes estequiométricos. Una vez que han transcurrido ξ unidades de reacción, el número de moles de cada una de las sustancias es:

$$n_A = n_A^o - \alpha\xi \qquad n_C = n_C^o + \gamma\xi$$

$$n_B = n_B^o - \beta\xi \qquad n_D = n_D^o + \delta\xi$$

de donde:

$$dn_A = -\alpha d\xi \qquad dn_C = \gamma d\xi$$

$$dn_B = -\beta d\xi \qquad dn_D = \delta d\xi$$

Para cualquier composición la energía libre tiene la forma:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \qquad (T \text{ y } p \text{ constantes})$$

Sustituyendo (XI-62) encontramos:

$$dG = [\gamma\mu_C + \delta\mu_o - (\alpha\mu_A + \beta\mu_B)]d\xi$$

Sustituyendo ahora la expresión para el potencial químico en función de la altura z, encontramos:

$$dG = [\gamma(\mu_C + M_C g z) + \delta(\mu_D + M_D g z) - \alpha(\mu_A + M_A g z) - \beta(\mu_B + M_B g z)]d\xi$$

$$dG = [(\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B) + (M_C gz\delta + M_D gz\delta - M_A gz\alpha - M_B gz\beta)]d\xi \quad \text{(XI-63)}$$

En el equilibrio, $dG/d\xi = 0$; con ello (XI-63) se modifica a:

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = (\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B) + gz(\gamma M_C + \delta M_D - M_A\alpha - M_B\beta) \quad \text{(XI-64)}$$

En (XI-64) como el producto del coeficiente estequeométrico por el peso molecular es la masa, tenemos que el segundo paréntesis en (XI-64) es:

$$m_C + m_D - m_A - m_B$$

lo cual representa un balance de masa. Como la masa se conserva:

$$m_C + m_D - m_A - m_B = 0$$

de donde (XI-64) es:

$$\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B = 0 \quad ; \quad \sum_i \nu_i\mu_i = 0 \quad \text{(XI-65)}$$

La ecuación (XI-65) es la condición de equilibrio químico. Esta condición, entonces, es independiente de la presencia o ausencia de un campo gravitatorio.

c) El potencial químico de componente i en una mezcla está dado por la ecuación (11-13) del texto:

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln p + RT \ln x_i$$

Sustituyendo esta expresión en la fórmula del potencial químico del enunciado tenemos:

$$\mu_i(T,p,z) = \mu_i^o(T) + RT \ln p + RT \ln x_i + M_i gz \quad \text{(XI-66)}$$

Usando (10-41), la entropía del componente i puede expresarse como:

$$-\bar{S}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p$$

Derivando (XI-66) respecto a T a p y z constantes obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \mu_i(T,p,z)}{\partial T}\right)_{p,z} = \left(\frac{\partial \mu_i^o(T)}{\partial T}\right)_{p,z} + R \ln p + R \ln x_i$$

Los dos primeros términos de esta expresión son la entropía de *i* puro, de donde:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^{\circ} - R \ln p - R \ln x_i = \bar{S}_{i(puro)} - R \ln x_i \qquad \text{(XI-67)}$$

Es decir, la entropía es independiente de *z*.
Para la entalpia, haciendo uso de (11-80):

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

al sustituir (XI-67) y la expresión del enunciado encontramos:

$$\bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i = \mu_i(T,P) + M_i g z + T(\bar{S}_{i(puro)} - R \ln x_i)$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^{\circ}(T) + M_i g z$$

11-24.

Para la reacción a 25°C,

$$Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(s)$$

$\Delta G^{\circ} = -88.255$ kcal y $\Delta H^{\circ} = -99.4$ kcal

Representar gráficamente ΔG° como una función de la temperatura en el intervalo de 298°K a 1500°K para esta reacción, en la situación en la cual todas las sustancias se encuentran en sus estados de agregación estables a cada temperatura. Los datos son:

	Temperatura de fusión °K	H_{fus} Kcal/mol	Temperatura de ebullición °K	H_{vap} Kcal/mol
Zn	692.7	1.595	1180	27.43
$ZnCl_2$	548	5.5	1029	30.9

La expresión (11-53) del texto indica que:

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/T)}{dt} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{T^2}$$

Si integramos esta expresión obtendremos:

$$\int_{\frac{\Delta G^{\circ}(T,)}{T_{\circ}}}^{\frac{\circ}{\Delta G}/T} d(\Delta G^{\circ}/T) = -\int_{T_{\circ}}^{T} \frac{\Delta H^{\circ}\, dT}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G^o(T)}{T} = \frac{\Delta G^o(T_o)}{T_o} - \int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H^o}{T^2} dT \qquad \text{(XI-68)}$$

El ΔG^o aumenta con T, y la pendiente de la curva cambiará en cada punto de transición. Para la reacción a 298°K:

$$Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons ZnCl_2(s)$$

el ΔH^o y ΔG^o son datos del problema, de tal manera que podemos, suponiendo que el ΔH^o permanece constante en el intervalo de temperaturas (298,548), calcular el ΔG^o a 548°K empleando (XI-68):

$$\frac{\Delta G^o(548)}{548} = \frac{-88.255}{298} - (-99.4)\left(\frac{1}{548} + \frac{1}{298}\right)$$

$$\Delta G^o(548^oK) = -78.905 \text{ Kcal}$$

Si suponemos que el ΔG^o varía linealmente con T desde 298 a 548°K, la pendiente de la linea que pasa por los puntos ($\Delta G^o = -88.255$, $T = 298$°K) y ($\Delta G^o = -78.905$, $T = 548$°K) es:

$$\text{pendiente} = \frac{-88.255 - (-78.905)}{298 - 548} = 0.037399$$

y la ordenada al origen:

$$\text{ordenada al origen} = -0.037399(298) - 88.255 = -99.4$$

Con ello, la variación de ΔG^o con T en el intervalo (298°K, 548°K) está dada por la recta:

$$\Delta G^o = 0.037399T - 99.4 \qquad (298^oK, 548^oK)$$

ó

$$\Delta G^o = -88.255 + 0.037399(T - 298) \qquad \text{(XI-69)}$$

A 548°K el $ZnCl_2(s)$ funde, es decir, tenemos el equilibrio:

$$ZnCl_2(s) \rightleftharpoons ZnCl_2(l)$$

A esta temperatura la reacción del Zn(s) con el $Cl_2(g)$ es:

$$\begin{array}{lll} Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(s) & \Delta H^o = -99.4 \\ ZnCl_2(s) \rightleftarrows ZnCl_2(l) & \Delta H^o = \quad 5.5 \\ \hline Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(l) & \Delta H^o = -93.9 \text{ Kcal} \end{array}$$

Suponiendo que el ΔH^o es constante en el intervalo (548, 692.7), usando (XI-68) podemos calcular ΔG^o a 692.7°K que es el siguiente punto de transición:

$$\frac{\Delta G^o(692.7)}{692.7} = \frac{\Delta G^o(548)}{548} - \Delta H^o(548) \int_{548}^{692.7} dT/T^2$$

$$\Delta G(692.7) = -74.9455 \text{ Kcal}$$

Si suponemos ahora que ΔG^o varía linealmente con T en el intervalo (548°K, 692.7°K), la pendiente y la ordenada al origen de la recta serán:

$$\frac{-78.905 - (-74.9455)}{548 - 692.7} = 0.02736$$

$$-0.02736(548) - 78.905 = -93.9$$

y entonces la dependencia de ΔG^o con T en (548°K, 692.7°K) es la recta:

$$\Delta G^o = 0.02736T - 93.9 \qquad \text{(XI-70)}$$

(548°K, 592.7°K)

ó $$\Delta G^o = -78.905 + 0.02736(T - 548)$$

A 692.7°K el Zn(s) funde, entonces el equilibrio es ahora:

$$Zn(s) \rightleftarrows Zn(l)$$

$$\begin{array}{lll} Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(l) & \Delta H^o = -93.9 \\ Zn(l) \rightleftarrows Zn(s) & \Delta H^o = -1.595 \\ \hline Zn(l) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(l) & \Delta H^o = -95.495 \text{ Kcal} \end{array}$$

El ΔG^o es para 1029°K (siguiente punto de transición), usando (XI-68):

$$\frac{\Delta G^o(1029)}{1029} = \frac{\Delta G^o(692.7)}{692.7} + 95.495 \int_{692.7}^{1029} dT/T^2$$

$$\Delta G^o\ (1029) = -\ 64.9688 \text{ Kcal}$$

donde de nuevo se ha supuesto que el ΔH^o permanece constante en el intervalo de temperaturas (692.7°K, 1029°K). En este caso la pendiente y la ordenada al origen son:

$$\text{pendiente} = 0.029666$$

$$\text{ordenada} = -95.495$$

de donde la recta es:

$$\Delta G^o = 0.029666T - 95.495 \qquad (692.7°K,\ 1029°K)$$

ó $$\Delta G^o = -74.9455 + 0.029666(T - 692.7) \qquad \text{(XI-71)}$$

A 1029°K el $ZnCl_2$ (l) se evapora, y entonces el equilibrio es:

$$\begin{array}{lll} Zn(l) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(l) & \Delta H^o = & -95.495 \\ ZnCl_2(l) \rightleftarrows ZnCl_2(g) & \Delta H^o = & 30.9 \\ \hline Zn(l) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(g) & \Delta H^o = & -64.595 \text{ Kcal} \end{array}$$

Suponiendo que el ΔH^o = constante, el ΔG^o a 1180°K (siguiente punto de transición) es:

$$\Delta G^o(1180) = -65.0236 \text{ Kcal}$$

Con ello, la dependencia de ΔG^o con T en el intervalo (1029°K, 1180°K) es la recta:

$$\Delta G^o = 0.0003632T - 64.595 \qquad (1029°K,\ 1180°K)$$

ó $$\Delta G^o = -64.968 - 0.0003632(T - 1029) \qquad \text{(XI-72)}$$

A 1180°K el Zn(l) se evapora y tenemos el equilibrio:

$$\begin{array}{lll} Zn(l) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(g) & \Delta H^o = & -64.595 \\ Zn(g) \rightleftarrows Zn(l) & \Delta H^o = & -27.43 \\ \hline Zn(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows ZnCl_2(g) & \Delta H^o = & -92.025 \text{ Kcal} \end{array}$$

Con el mismo procedimiento que para los demás puntos de transición, en el intervalo (1180°K, 1500°K) la dependencia de ΔG^o con T es la recta:

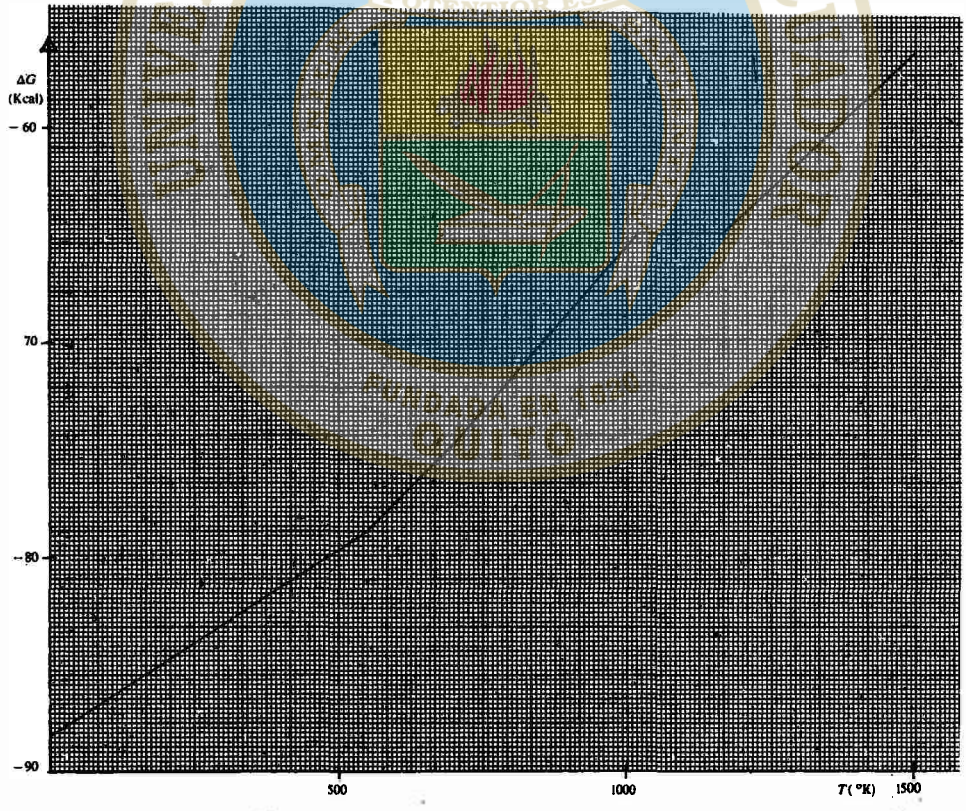
$$AG'(1500) = -57.701$$

$$\Delta G^o = 0.02288T - 92.022$$

ó $(T > 1180°K)$

$$\Delta G^o = -65.0236 + 0.02288(T - 1180) \qquad \text{(XI-73)}$$

La representación gráfica de ΔG^o como función de la temperatura en el intervalo (298 °K, 1500°K) es, usando (XI-69) a (XI-73), la figura:



II-25 Los siguientes datos están dados a 25°C.

Compuesto	CuO(s)	Cu_2O(s)	Cu(s)	O_2(g)
ΔH_f^o (Kcal/mol)	—37.1	—39.84	....	____
ΔG_f^o (Kcal/mol	—30.4	—34.98	....	....
C_p^o (cal/grad-mol)	10.6	16.7	5.8	7.0

a) Calcular la presión de equilibrio del oxigeno, sobre el cobre y el óxido cúprico a 900°K y a 1200°K; esto es, las constantes de equilibrio para la reacción $2CuO(s) \rightleftarrows 2Cu(s) + O_2(g)$.
b) Calcular la presión de equilibrio del oxigeno sobre el Cu_2O y Cu a 900°K y 1200°K.
c) ¿A qué temperatura y presión coexisten en equilibrio, Cu, CuO, Cu_2O y O_2?.

---

a) Para la reacción

$$2CuO(s) \rightleftarrows 2Cu(s) + O_2(g)$$

la constante de equilibrio a 298°K es, usando los datos del enunciado:

$$\ln(K_p)_0 = -60800/1.987(298.15) = -102.629$$

La dependencia del ΔH^o con la temperatura está dado por (7-72), que en este caso es:

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(T_o) + \int_{298.15}^{900} \Delta C_p^o \, dT$$

$$\Delta C_p^o = 2(5.8) + 7.0 - 2(10.6) = -2.6 \text{ cal/°K}$$

$$\Delta H^o(T) = 74200 - 2.6(T - 298.15) = 74975.19 - 2.6\,T$$

Con ello, a 900°K, usando (II-57), la constante de equilibrio es:

$$\ln K_p(900) = \ln K_{po} - \int_{298.15}^{900} \frac{(74975.19 - 2.6T)}{T^2} \, dT$$

$$\ln K_p(900°K) = -102.629 + \frac{74975.19}{1.987}\left(\frac{-1}{900} + \frac{1}{298.15}\right) - \frac{2.6}{1.987}\ln\frac{900}{298.15}$$

$$K_p(900) = 3.6 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

A 1200°K, siguiendo el mismo procedimiento:

$$\ln K_p(1200°K) = -102.629 - \int_{298.15}^{1200} \frac{74975.19}{T^2}\,dT - \int_{298.15}^{1200} 2.6/T\,dT$$

$$K_p(1200°K) = 8.797 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

b) En este caso la reacción que debemos analizar es:

$$Cu_2O(s) \rightleftharpoons 2Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

La constante de equilibrio a 298°K es:

$$\ln(K_p)_o = -34980/1.987(298.15) = -59.0455$$

Calculando la dependencia del ΔH° con la temperatura con (7-72) y usando (11-57), la presión de equilibrio del oxígeno a 600°K será:

$$\Delta C_p^\circ = \frac{1}{2}(7.0) + 2(5.8) - 16.7 = -1.6$$

$$\Delta H^\circ(T) = 39840 - 1.6(T - 298.15) = 40317.04 - 16.T$$

$$\ln K_p(900°K) = -59.0455 + \frac{40317.04}{1.987}\left(-\frac{1}{900} + \frac{1}{298.15}\right) - \frac{1.6}{1.987}\ln\frac{900}{298.15}$$

$$K_p(900°K) = 5.433 \times 10^{-7} \qquad K_p = p_{O_2}^{1/2} \quad ; \quad p_{O_2} = 2.9514 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

A 1200°K

$$\ln K_p(1200°K) = -59.0455 + \frac{40317.04}{1.987}\left(-\frac{1}{1200} + \frac{1}{298.15}\right) - \frac{1.6}{1.987}\ln\frac{1200}{298.15}$$

$$K_p(1200°K) = 1.2083 \times 10^{-4} \quad K_p = p_{O_2}^{1/2} \quad ; \quad p_{O_2} = 1.46 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

c) Cuando para ambas reacciones se tenga, a una dada T, la misma p_{O_2}, todas las sustancias coexistirán en equilibrio. Trazando una gráfica en $\ln p_{O_2}$ contra $1/T$ para ambas reacciones, el punto donde ambas rectas se corten será aquel en el que la presión del O_2 sea igual para ambas reacciones y por tanto coexistan en equilibrio todas las especies. Con los resultados de los incisos (a) y (b) podemos construir la tabla:

	REACCIÓN (a)		REACCIÓN (b)	
$\ln p_{O_2}$	−19.4423	−9.3385	−28.8513	−18.0422
$1/T$	0.00111	0.00083	0.00111	0.000833

Denotando por "y" a $\ln p_{O_2}$ y por "x" a $1/T$, la pendiente de la recta para la reacción en (a) (m_a) y la pendiente para la reacción en (b) (m_b) son:

$$m_a = \frac{-9.3385 - (-19.4423)}{.00083 - 0.00111} = -36373.68$$

$$m_b = -389212.76$$

Las ordenadas al origen son:

$$b_a = 20.9729$$

$$b_b = 14.3851$$

Con ellos, las rectas que pasan por nuestros datos son:

$$y_a = -36373.68x + 20.9729$$

$$y_b = -38912.76x + 14.3851$$

Para hallar la intersección de estas rectas, hacemos:

$$-36373.68x + 20.9729 = -38912.76x + 14.3751$$

$$2539.08x = -6.5878$$

de donde el valor de x al cual ocurre la intersección es negativo. Como x es $1/T$, esto es inadmisible y entonces debemos concluir que no existe la temperatura T a la cual coexisten en equilibrio todas las especies.

11-26.

El estado estándar de energía libre cero para el fósforo es sólido blanco, $P_4(s)$. A 25°C

$$P_4(s) \rightleftarrows P_4(g) \qquad \Delta H^o = 13.12 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o = 5.82 \text{ Kcal}$$

$$\frac{1}{4} P_4(s) \rightleftarrows P(g) \qquad \Delta H^o = 75.18 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o = 66.71 \text{ Kcal}$$

$$\frac{1}{2} P_4(s) \rightleftarrows P_2(g) \qquad \Delta H^o = 33.82 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o = 24.60 \text{ Kcal}$$

a) La molécula de P_4 consta de cuatro átomos de fósforo en los vértices de un tetraedro. Calcular la fuerza del enlace P-P en esta molécula. Calcular la fuerza de enlace en la molécula de P_2.

b) Calcular las fracciones molares de P, P_2 y P_4 en el vapor a 900°K y 1200°K.

---

a) Para calcular la fuerza del enlace P-P en P_4 debemos conocer el ΔH^o de la reacción:

$$P_4(g) \rightleftarrows 4P(g)$$

Empleando la ley de Hess con las reacciones del enunciado tenemos:

$$\begin{array}{rl} P_4(s) \rightleftarrows 4P(g) & \Delta H^o = 4(75.18) \\ + \; P_4(g) \rightleftarrows P_4(s) & + \; \Delta H^o = (-1)(13.12) \\ \hline P_4(g) \rightleftarrows 4P(g) & \Delta H^o = 287.6 \text{ Kcal} \end{array}$$

Como la molécula de P_4 es un tetraedro, el número de enlaces P-P es de seis, de donde la energía de un solo enlace P-P será:

$$\frac{287.6 \text{ Kcal}}{6} = 47.9333 \text{ Kcal}$$

Para la molécula de P_2, combinando las ecuaciones del enunciado

$$\begin{array}{rl} P_2(g) \rightleftarrows \tfrac{1}{2} P_4(s) & \Delta H^o = -33.82 \\ + \; \tfrac{1}{2} P_4(s) \rightleftarrows 2P(g) & + \; \Delta H^o = 2(75.18) \\ \hline P_2(g) \rightleftarrows 2P(g) & \Delta H^o = 116.54 \text{ Kcal} \end{array}$$

y como la molécula P_2 solo tiene un enlace P-P la energía de éste será 116.54 kcal. Como puede verse en el enlace P-P en P_2 es más fuerte que en el enlace P-P en P_4

b) En el equilibrio:

$$4P(g) \rightleftarrows 2P_2(g) \rightleftarrows P_4(g)$$

Considerando primero el equilibrio:

$$4P(g) \rightleftarrows P_4(g)$$

el ΔH° y ΔG° pueden calcularse empleando los datos como:

$$\Delta H^\circ = -287.6 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^\circ = -4(66.71) + 5.82 = 261.02 \text{ Kcal}$$

La constante de equilibrio a 298°K y a 900°K empleando (11-58) son:

$$\ln(K_p)_\circ = 261020/1.987(298.15) = 440.596$$

$$\ln K_p(900^\circ K) = 440.596 - \frac{287600}{1.987}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{900}\right) = 115.9566$$

$$K_p(900^\circ K) = 2.2872 \times 10^{50}$$

$$K_p = \frac{p_{P_4}}{p_P^4} = \frac{p_T x_{P_4}}{p_T^4 x_P^4} \quad ; \quad P_T = 1 \quad \frac{x_{P_4}}{x_P^4} = 2.2872 \times 10^{50} \qquad \text{(XI-74)}$$

Por otra parte para el equilibrio:

$$2P_2(g) \rightleftarrows P_4(g)$$

las constantes de equilibrio a 298°K y 900°K son:

$$\Delta H^\circ = -54.52 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^\circ = -43.38 \text{ Kcal}$$

$$\ln(K_p)_\circ = 43380/1.987(298.15) = 73.224$$

$$\ln K_p(900^\circ K) = 11.6823$$

$$K_p(900^\circ K) = 1.1846 \times 10^5 = \frac{x_{P_4}}{x_{P_2}^2} \qquad \text{(XI-75)}$$

Empleando (XI-74) y (XI-75) junto con la ecuación:

$$x_P + x_{P_2} + x_{P_4} = 1.0$$

encontramos:

$$x_P^4 = \frac{x_{P_4}}{2.2872 \times 10^{50}} \qquad x_P = 2.57142 \times 10^{-13} x_{P_4}^{1/4}$$

$$x_{P_2}^2 = \frac{x_{P_4}}{1.1846 \times 10^5} \qquad x_{P_2} = 2.90545 \times 10^{-3} x_{P_4}^{1/2}$$

$$1 - 2.57142 \times 10^{-13} x_{P_4}^{1/4} - 2.9054 \times 10^{-3} x_{P_4}^{1/2} = x_{P_4} \qquad \text{(XI-76)}$$

Para resolver esta ecuación debemos emplear un método numérico. Usaremos el de punto fijo, que fue esbozado a grandes rasgos en el problema 11-12.

Suponiendo un primer valor de $x_{P_4} = 0.9$ se obtienen las aproximaciones a la raíz:

$$x_0 = 0.9 \qquad x_1 = 0.9972 \qquad x_2 = 0.9970988$$

$$x_3 = 0.9970986$$

y como con $x_{P_4} = 9.997098$, la ecuación (XI-76) toma el valor:

$$1 - 2.57142 \times 10^{-13}(.997098)^{1/4} - 2.9054(0.997098)^{1/2} = .997098$$

consideramos que esta fracción mol es la solución de (XI-76). Con ello, las otras dos fracciones mol son:

$$x_P = 2.56955 \times 10^{-13} \qquad x_{P2} = 0.0029011$$

A 1000°K, siguiendo un procedimiento análogo encontramos:

$$K_p(1000°K) = 7.674 \times 10^{13} = \frac{x_{P_4}}{x_P^4}$$

$$K_p(1000°K) = 57.4732 = \frac{x_{P_4}}{x_{P_2}^2}$$

de donde la ecuación que hay que resolver es:

$$1 - 6.00809 \times 10^{-9} x_{P_4}^{1/4} - 0.131906\, x_{P_4}^{1/2} = x_{P_4}$$

Empleando de nuevo el método de punto fijo, la solución

$$x_{P4} = 0.876$$

de donde las otras dos fracciones mol toman el valor de:

$$x_P = 5.812 \times 10^{-9}$$

$$x_{P2} = 0.1234$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR ES SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

XII

Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases

---

12-1. A 25°C tenemos

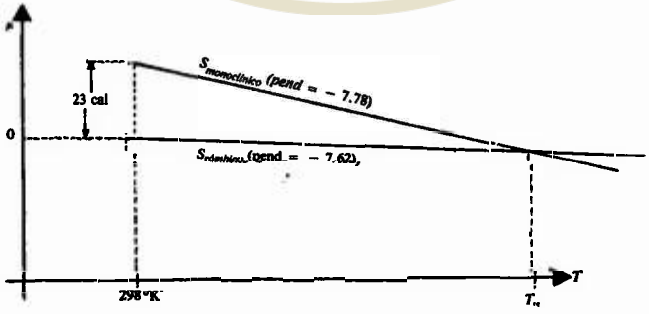
	ΔG_f°, Kcal/mol	S°, u.e.
$S_{\text{rómbico}}$	0	7.62
$S_{\text{monoclínico}}$	0.023	7.78

Suponiendo que las entropías no varían con la temperatura, representar gráficamente el valor de μ contra T para las dos formas del azufre. A partir de los datos, determinar la temperatura de equilibrio para la transformación de azufre rómbico a monoclínico.

Para los sistemas de un componente, $\mu = G/n$. Entonces, los valores de ΔG_f° nos indican diferencias de potencial químico. Es decir,

$$\mu_{romb} - \mu_{romb} = 0$$
$$\mu_{monoc} - \mu_{romb} = 0.023$$

Ambas diferencias se encuentran referidas al potencial químico de la fase estable a condiciones estándar, el azufre rómbico. Por otra parte, los datos de S° representan menos $(\partial\mu/\partial T)_p$, que no es más que la pendiente de un gráfico de potencial químico contra temperatura para una dada presión p. Esta pendiente es más pronunciada para el azufre monoclínico. Con estos datos podemos construir el siguiente diagrama:



Tomando como referencia el valor de cero para el potencial químico del $S_{rómbico}$ a 298°K, las ecuaciones de estas rectas son:

Monoclínico $(\mu_{monoc} - 23) = -7.78(T - 298)$

Rómbico $\mu_{Romb} = -7.62(T - 298)$

La temperatura de equilibrio será aquella para la cual $\mu_{Romb} = \mu_{Monoc}$, o sea, igualando

$$-7.78(T - 298) + 23 = -7.62(T - 298)$$

Agrupando términos en T obtenemos

$$T(7.78 - 7.62) = 298(7.78 - 7.62) + 23$$

y finalmente

$$T = \frac{0.16(298) + 23}{0.16} = 441.75°K = 168.6°C$$

El valor experimental es de 94.5°C. La discrepancia existe por el hecho de haber considerado constante la entropía de ambas especies (por ello se trazaron líneas rectas). Lo cierto es que la entropía no es constante al variar la temperatura, ni varía lo mismo para ambas especies, pues $\Delta C_p \neq 0$.

12-2. a) A partir de la temperatura de ebullición T_b de un líquido y de la suposición de que obedece la regla de Trouton, calcular la presión de vapor a cualquier temperatura.
b) La temperatura de ebullición del eter dietílico es 34.6°C, calcular la presión de vapor a 25°C.

---

a) La ecuación de Clapeyron integrada para un equilibrio entre una fase condensada y una fase gaseosa es la (12-18) del texto de Castellan:

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{\Delta H}{RT_o} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{(XII-1)}$$

Si T_o representa la temperatura normal de ebullición T_b, entonces $p_o = 1$ atm y $\Delta H/T_b = 21$ cal/°K, según la regla de Trouton. Podemos reescribir la ecuación (XII-1) como (p está dada en atm):

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R T_b}\left(1 - \frac{T_b}{T}\right) = \frac{21}{1.987}\left(1 - \frac{T_b}{T}\right)$$

$$\ln p = 10.5\left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \qquad \text{(XII-2)}$$

b) Sustituyendo en (XII-2) los datos $T_b = 34.6°C = 307.75°K$ y $T = 25°C = 298.15°K$, obtenemos

$$\ln p = 10.5\left(1 - \frac{307.75}{298.15}\right) = -0.338$$

de donde p resulta

$$p = 0.713 \text{ atm} = 542 \text{ mm Hg}$$

12-3. Las presiones de vapor del sodio líquido son

p(mm)	1	10	100
t(°C)	439	549	701

Representando apropiadamente estos datos, determinar la temperatura de ebullición del sodio, el calor de vaporización y la entropía de vaporización a la temperatura de ebullición.

De acuerdo a la forma integrada de la ecuación de Clapeyron, dada por la ecuación (XII-1), cuando $p_o = 1$ atm, T_o representa la temperatura normal de ebullición T_b, y podemos escribir

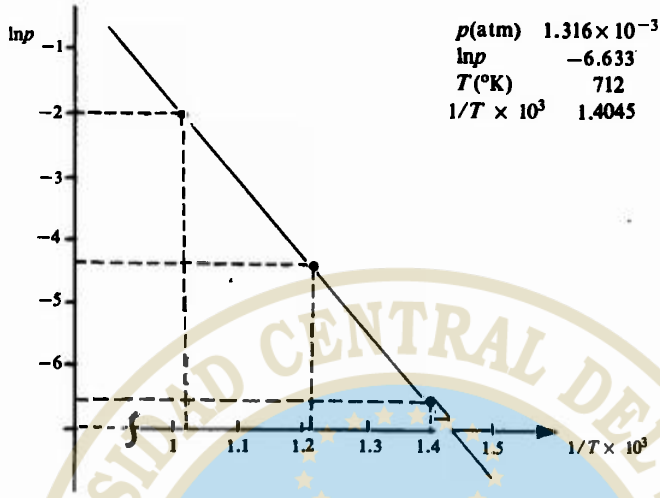
$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right) \qquad \text{(XII-3)}$$

de tal forma que una gráfica de $\ln p$ contra $1/T$ tiene como pendiente $-\Delta H_v/R$ y como ordenada al origen $\Delta H_v/RT_b$. p debe estar dada en atm.

Un problema enteramente similar a éste es el 5-9, donde se obtuvieron resultados para el cinc.

El gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ es el siguiente:

p(atm)	1.316×10^{-3}	1.316×10^{-2}	0.1316
$\ln p$	−6.633	−4.331	−2.028
T(°K)	712	822	974
$1/T \times 10^3$	1.4045	1.2165	1.0267



p(atm)	1.316×10^{-3}	1.316×10^{-2}	0.1316
ln$p$	−6.633	−4.331	−2.028
T(°K)	712	822	974
$1/T \times 10^3$	1.4045	1.2165	1.0267

Al igual que en el problema 5-9, para obtener la ordenada al origen se requiere hacer una extrapolación que puede llevar a cierto error. En este caso no obtendremos gráficamente ni la ordenada al origen ni la pendiente. Emplearemos dos procedimientos:

i) La pendiente se obtendrá mediante el cociente de la diferencia de ordenadas entre la diferencia de abcisas para los puntos extremos, es decir,

$$b = -\Delta H_v/R = \frac{-6.633 - (-2.028)}{(1.4045 - 1.0267) \times 10^{-3}} = -12\ 189°K$$

de donde

$$\Delta H_v = 12\ 189°K(1.987\ cal/°K\ mol) = 24\ 220\ cal/mol$$

La ordenada al origen "a" la obtendremos haciendo $x = 0$ en la ecuación de una recta

$$y - y_o = b(x - x_o)$$

tomando como (x_o, y_o) al punto más cercano al eje y,

$$y_o = -2.028,\ x_o = 1.0267 \times 10^{-3},\ y = a$$

Sustituyendo valores en la ecuación de la recta

$$a + 2.028 = -12189(-1.0267 \times 10^{-3})$$

de donde

$$a = \frac{\Delta H_v}{RT_b} = 10.486$$

Despejando finalmente T_b y sustituyendo el valor obtenido para $\Delta H_v / R = b$

$$T_b = \frac{12189}{10.486}\,°K = 1162°K$$

El resultado experimental es $T_b = 1153°K$, con lo cual observamos una buena concordancia.

Finalmente,

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{24220\ \text{cal/mol}}{1162°K} = 20.84\ \text{u.e./mol}$$

ii)Regresión lineal. Haciendo uso de las fórmulas (V-24) y (V-25) para la pendiente y la ordenada al origen en una regresión lineal, obtenemos

$$b = 12124 \qquad a = 10.411 \text{ de donde}$$

$$\Delta H_v = 24\,090\ \text{cal/mol} \qquad T_b = 1164.5°K \text{ y } \Delta S_v = 20.69\ \text{u.e./mol}$$

12-4. El naftaleno $C_{10}H_8$ se funde a 80°C. Si la presión de vapor del líquido es 10 mm a 85.8°C y 40 mm a 119.3°C y la del sólido 1 mm a 52.6°C, calcular:
a) La ΔH_{vap} del líquido, la temperatura de ebullición y la ΔS_{vap} a T_b.
b) La presión de vapor a la temperatura de fusión.
c) Suponiendo que las temperaturas de fusión y triple son las mismas, calcular la ΔH_{sub} del sólido y ΔH_{fus}.
d) ¿Cuál debe ser la temperatura para que la presión de vapor del sólido sea menor que 10^{-5} mm Hg?

---

a) Para el equilibrio líquido-gas tenemos la pareja de datos

p(mm)	10	40
T(°C)	85.8	119.3

Suponiendo que el ΔH_{vap} es constante puede emplearse la ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fase condensada y gas. Despejando ΔH_{vap} de la ecuación (XII-1) tenemos:

$$\Delta H_v = \frac{TT_o R \ln p/p_o}{T - T_o} \qquad \text{(XII-4)}$$

Sustituyendo los datos, obtenemos

$$\Delta H_v = \frac{(358.95)(392.45)(1.987)\ \ln 40/10}{392.45 - 358.95} = 11\ 58_3 \text{ cal/mol}$$

Volveremos a emplear la ecuación de Clapeyron para calcular la temperatura de ebullición, suponiendo nuevamente que ΔH_{vap} no varía. Ahora $p_o = 760$ mm, $T_o = T_b$, $p = 40$ mm y $T = 119.3°C = 392.45°K$.

Despejando entonces $1/T_o$ de la ecuación (XII-1)

$$\frac{1}{T_b} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H_v} \ln \frac{p}{p_o} \qquad \text{(XII-5)}$$

y haciendo las sustituciones

$$\frac{1}{T_b} = \frac{1}{392.45} + \frac{1.987}{11583} \ln \frac{40}{760} = 2.043 \times 10^{-3} (°K^{-1})$$

Invirtiendo, obtenemos

$$T_b = 489.5°K$$

Finalmente,

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{11583}{489.5} = 23\,66 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) Volveremos a emplear la ecuación de Clapeyron, despejando ahora el logaritmo de la presión de vapor p

$$\ln p = \ln p_o + \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \qquad \text{(XII-6)}$$

Sustituyendo $T = 80 + 273.15 = 353.15$, $T_o = 85.8 + 273.15 = 358.95$ y $p_o = 10$ mm

$$\ln p = \ln 10 + \frac{11583}{1.987} \left(\frac{1}{358.95} - \frac{1}{353.15} \right) = 2.0358$$

de donde $p = e^{2.0358} = 7.66$ mm Hg

c) Si se supone que $T_f = T_{triple}$, entonces el punto del inciso anterior ($T = 353.15$, $p = 7.66$ mm) forma parte del equilibrio sólido-gas. Aprovechando el dato de presión de vapor del sólido $p_o = 1$ mm a la temperatura $T_o = 52.6 + 273.15 = 325.75°K$, calcularemos ΔH_{sub} por una ecuación enteramente similar a (XII-4)

$$\Delta H_{sub} = \frac{TT_o R \ln p/p_o}{T - T_o} = \frac{(353.15)(325.75)(1.987)\ \ln 7.66/1}{353.15 - 325.75}$$

$$\Delta H_{sub} = 16985 \text{ cal/mol}$$

Ahora bien, en el punto triple

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus} \qquad \text{(XII-7)}$$

así que

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{vap} = 16985 - 11583 = 5402 \text{ cal/mol}$$

d) Para este inciso emplearemos la ecuación (XII-5) reemplazando

ΔH_{vap} por ΔH_{sub},

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H_{sub}} \ln p/p_o$$

Con $T = 325.75°K$, $p = 1$ mm y $p_o = 10^{-5}$ mm obtenemos

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{325.75} + \frac{1.987}{16985} \ln \frac{1}{10^{-5}} = 4.417 \times 10^{-3} (°K^{-1})$$

de donde, por inversión

$$T_o = 226.4°K$$

Por lo tanto, para tener presiones de vapor por debajo de 10^{-5} mm, la temperatura debe ser:

$$T < 226.4°K$$

12-5. El yodo ebulle a 183°C y su presión de vapor a 116.5°C es 100 mm. Si el calor de fusión es 3.74 kcal/mol y la presión de vapor del sólido es 1 mm a 38.7°C, calcular la temperatura del punto triple y su presión.

Calcularemos primero el calor de vaporización a partir de los datos del equilibrio líquido-gas. Es decir, reemplazando $T = 183°C = 456.15°K$, $p = 760$ mm, $T_o = 116.5°C = 389.65°K$ y $p_o = 100$ mm en (XII-4), obtenemos

$$\Delta H_{vap} = 10\,771 \text{ cal/mol}$$

Suponiendo que este calor de vaporización se mantiene constante y, dado que en el punto triple se satisface (XII-7),

$$\Delta H_{sub} = 10\,771 + 3\,740 = 14\,511 \text{ cal/mol}$$

El punto triple es común a las curvas de equilibrio líquido-gas y sólido-gas, así que la presión p_T, en el punto triple, es tanto una presión de vapor del líquido como del sólido a la temperatura T_T. Para encontrar p_T y T_T, podemos emplear una pareja de ecuaciones, cada una correspondiente a su equilibrio; es decir

$$\ln \frac{p_T}{p_{sol}} = \frac{\Delta H_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_{sol}} - \frac{1}{T_T}\right) \qquad \text{(XII-8)}$$

$$\ln \frac{p_T}{p_{liq}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_{liq}} - \frac{1}{T_T}\right) \qquad \text{(XII-9)}$$

donde $p_{sol} = 1$ mm, $T_{sol} = 38.7°C = 311.85°K$, $p_{liq} = 100$ mm y $T_{liq} = 389.65°K$. Despejando $\ln p_T$ en (XII-8) y (XII-9) e igualando, obtenemos

$$\ln \frac{p_{sol}}{p_{liq}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_{liq}} - \frac{1}{T_T}\right) - \frac{\Delta H_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_{sol}} - \frac{1}{T_T}\right)$$

de donde es posible despejar $1/T_T$ como

$$\frac{1}{T_T} = \frac{R}{\Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}}\left[\ln \frac{p_{sol}}{p_{liq}} + \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{sub}}{T_{sol}} - \frac{\Delta H_{vap}}{T_{liq}}\right)\right]$$

Sustituyendo los datos en esta última ecuación

$$\frac{1}{T_T} = \frac{1.987}{3740}\left[\ln 0.01 + \frac{1}{1.987}\left(\frac{14\,511}{311.85} - \frac{10771}{389.65}\right)\right] = 2.604 \times 10^{-3} °K^{-1}$$

de donde

$$T_T = 384°K$$

p_T puede entonces obtenerse de cualquiera de las dos ecuaciones originales.

Por ejemplo, de (XII-8)

$$\ln p_T = \ln 1 + \frac{14511}{1.987}\left(\frac{1}{311.85} - \frac{1}{384}\right) = 4{\cdot}402$$

de donde

$$p = e^{4.402} = 81.6 \text{ mm Hg}$$

12-6. Dados los datos

substancia	S^o_{vap}, u.e.
S	3.5
P	5.37

Las fórmulas moleculares de estas sustancias son S_8 y P_4. Demostrar que si se empleasen los pesos moleculares correctos, las entropías de vaporización tendrían valores más normales.

Para el azufre el dato es 3.5 u.e./mol de átomos de S. Pero como 1 mol de S_8 = 8 moles de átomos de S,

$$\Delta S^o_{vap}(\text{molar}) = 3.5 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol de átomos de S}} \frac{8 \text{ moles de átomos}}{1 \text{ mol de } S_8}$$

$$\Delta S^o_{vap} = 28 \text{ u.e /mol de } S_8$$

Similarmente, para el fósforo

$$\Delta S^o_{vap} = (5.37 \text{ u.e./mol de P})\left(4 \frac{\text{moles de P}}{\text{mol de } P_4}\right) = 21.48 \text{ u.e./mol de } P_4$$

De los resultados es claro que las entropías de vaporización son normales.

12-7. Si el vapor es un gas ideal, hay una relación simple entre la presión de vapor p y la concentración c (moles/lt) en el vapor. Considérese un líquido en

equilibrio con su vapor. Deducir la expresión para la dependencia de c con la temperatura en un sistema de esta naturaleza.

La forma diferencial de la ecuación de Clapeyron para el equilibrio fase condensada-gas es la (12-17) del texto de Castellan, o sea

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \qquad \text{(XII-10)}$$

Para un gas ideal, $pV = nRT$, pero como $c = n/V$,

$$p = cRT \qquad \text{(XII-11)}$$

Sustituyendo (XII-11) en (XII-10) alcanzamos la expresión

$$\frac{d\ln cRT}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \qquad \text{(XII-12)}$$

Evaluando la derivada del lado izquierdo de (XII-12) y recordando que c depende de la temperatura,

$$\frac{1}{cRT}\left[RT\frac{dc}{dT} + cR\right] = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

Haciendo operaciones obtenemos

$$\frac{d\ln c}{dT} + \frac{1}{T} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

o bien, rearreglando

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{1}{RT^2}(\Delta H_v - RT) \qquad \text{(XII-13)}$$

12-8. Suponiendo que el vapor es ideal y que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura, calcular:

a) La concentración molar del vapor a la temperatura de ebullición T_b del líquido.

b) Empleando el resultado del problema 12-7, hallar la expresión para T_H en función de ΔH_{vap} y T_b. La temperatura de Hildebrand, T_{iH}, es la temperatura a la cual la concentración del vapor es (1/22.4)moles/lt.

c) La entropía de Hildebrand $\Delta S_H = \Delta H_{vap}/T_{iH}$, es casi constante para muchos líquidos normales. Si $\Delta S_H = 22.1$ u.e., utilizar el resultado de (b) para calcular valores de T_b para diversos valores de T_{iH}. Representar T_H en función de T_b (Escoger valores de $T_H = 50, 100, 200, 300, 400$°K para calcular T_b).

d) Para los siguientes líquidos calcular ΔS_H y la entropía de trouton $\Delta S_T = \Delta H_v/T_b$. Obsérvese que ΔS_H es más constante que ΔS_T (Regla de Hildebrand)

líquido	ΔH_{vap},(Kcal/mol)	T_b,(°C)
Argón	1.558	87.29
Kriptón	2.158	119.93
Xenón	3.021	165.1
Oxígeno	1.630	90.19
Metano	1.955	111.67
Disulfuro de carbono	6.4	319.41

---

a) A T_b, la presión de vapor es 1 atm, así que de acuerdo a (XII-11)

$$1 = cRT_b$$

de donde

$$c = \frac{1}{RT_b}, \text{ con } R \text{ en } \frac{\text{atm lt}}{\text{°K mol}}$$

b) Empleando la ecuación (XII-13), resultado del problema anterior,

$$d\ln c = \frac{1}{RT^2}(\Delta H_v - RT)\,dT$$

e integrando de T_b a T_H aprovechando el resultado en (a) y la definición de T_{iH}, tenemos

$$\int_{c=\frac{1}{RT_b}}^{c=\frac{1}{22.4}} d\ln c = \int_{T_b}^{T_H} \left(\frac{\Delta H_v}{RT^2} - \frac{1}{T}\right) dT \; ; \; \ln\frac{RT_b}{22.4} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H}\right) + \ln\frac{T_b}{T_H}$$

Agrupando los logaritmos y sustituyendo $R = 0.082$ atm lt/°K mol en el lado izquierdo alcanzamos la relación deseada

$$\ln\frac{T_H}{273.15} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H}\right) \qquad \text{(XII-14)}$$

c) Introduciendo en (XII-14) $\Delta H_v = \Delta S_H\ T_H = 22.1\ T_H$,

$$\ln\frac{T_H}{273.15} = \frac{22.1\ T_H}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H}\right)$$

y despejando $1/T_b$, llegamos a

$$\frac{1}{T_b} = \frac{1}{T_H}\left[1 + \frac{R\ln T_H/273.15}{22.1}\right] \qquad \text{(XII-15)}$$

Dando valores del enunciado a T_H, obtenemos

T_H	$1/T_b$	T_b
50	0.01695	59.0
100	0.009097	109.9
200	0.00486	205.8
300	0.003362	297.5
400	0.002586	386.7

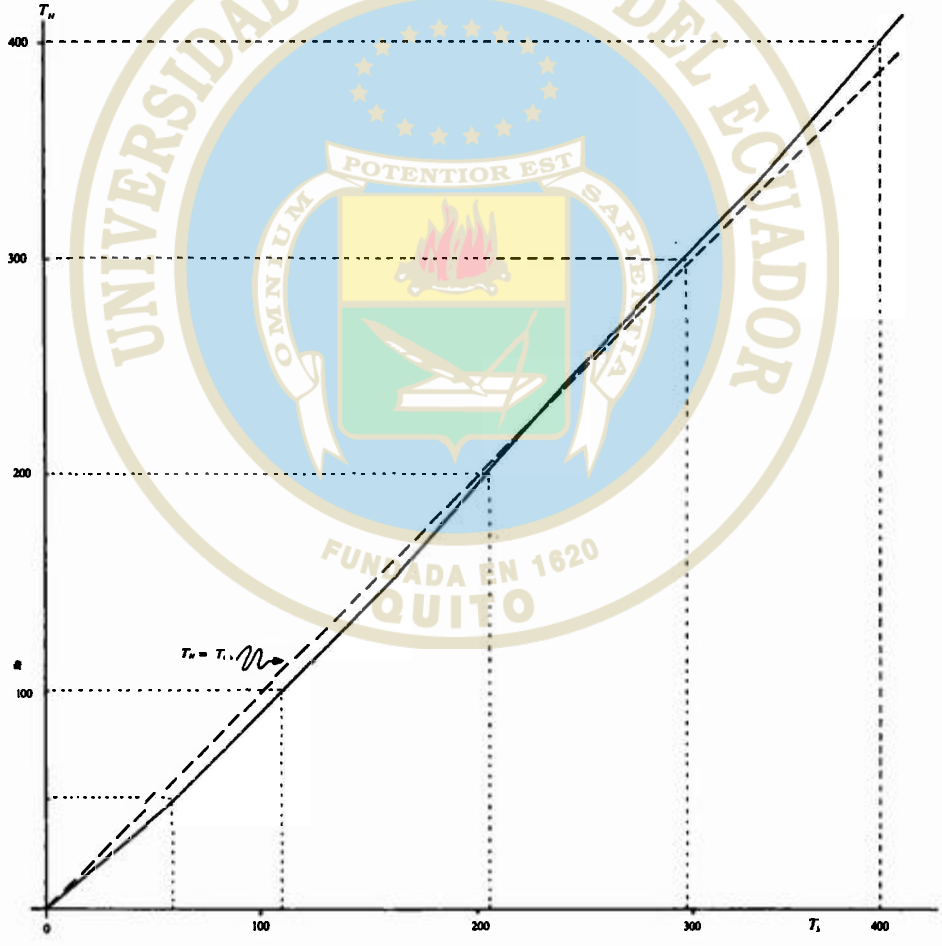
Realizaremos a continuación el gráfico de T_b contra T_H con los datos de esta (ver página siguiente)

d) Podríamos emplear el diagrama anterior para calcular T_H a partir de T_b para los seis líquidos. Sin embargo, calcularemos rigurosamente T_H a partir de ΔH_v y T_b, es decir, sin suponer $\Delta S_T = 22.1$. Para el Argón, empleando (XII-14), tenemos

$$\ln T_H - \ln 273.15 = \frac{1558}{1.987}\left(\frac{1}{87.29} - \frac{1}{T_H}\right)$$

Realizando operaciones

$$\ln T_H + \frac{784.1}{T_H} - 14.5927 = 0$$



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Las correspondientes ecuaciones para los demás líquidos son:

$$\text{Kr:}\quad \ln T_{rH} + \frac{1086.06}{T_{rH}} - 14.6658 = 0$$

$$\text{Xe:}\quad \ln T_{rH} + \frac{1520.38}{T_{rH}} - 14.8189 = 0$$

$$\text{O}_2\text{:}\quad \ln T_{rH} + \frac{820.33}{T_{rH}} - 14.7056 = 0$$

$$\text{CH}_4\text{:}\quad \ln T_{rH} + \frac{983.895}{T_{rH}} - 14.4208 = 0$$

$$\text{CS}_2\text{:}\quad \ln T_{rH} + \frac{3220.9}{T_{rH}} - 15.694 = 0$$

Todas ellas pueden resolverse por un procedimiento numérico, como el que se reportó en el problema 11-12, o bien, por tanteos, suponiendo una cierta T_H hasta que se satisfaga la ecuación correspondiente. Los resultados para T_{rH}, ΔS_T y ΔS_H son:

	T_{rH}(°K)	ΔS_T(u.e./mol)	ΔS_H(u.e./mol)
Ar	76.45	17.85	20.38
Kr	108.86	17.99	19.82
Xe	155.58	18.30	19.42
O_2	79.40	18.07	20.53
CH_4	100.26	17.51	19.50
CS_2	325.01	20.04	19.69
Promedio		18.29	19.89

Es claro que ΔS_H es más constante que ΔS_T, lo cual es fácil de comprobar calculando sus desviaciones de la media:

$$\sigma_T = \frac{1}{6}\left[\sum_{i=1}^{6} (\Delta S_{Ti} - \overline{\Delta S}_T)^2\right]^{1/2} = 0.333$$

$$\sigma_H = \frac{1}{6}\left[\sum_{i=1}^{6} (\Delta S_{Hi} - \overline{\Delta S}_H)^2\right]^{1/2} = 0.172$$

donde $\overline{\Delta S}_T$ y $\overline{\Delta S}_H$ son los valores promedio para los seis líquidos.

12-9. La densidad del diamante es 3.52 g/cm³ y la del grafito 2.25 g/cm³. A 25°C la energía libre de formación del diamante a partir del grafito es 0.6850 kcal/mol. ¿Qué presión debe aplicarse a 25°C para establecer el equilibrio entre el diamante y el grafito? (¡téngase cuidado con las unidades!).

El dato de $\Delta G = 685$ cal/mol no es mas que $\mu_D - \mu_G$. Además, como

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V} \qquad \text{(XII-16)}$$

las pendientes de las curvas de potencial químico contra presión son los volumenes molares de diamante y grafito.

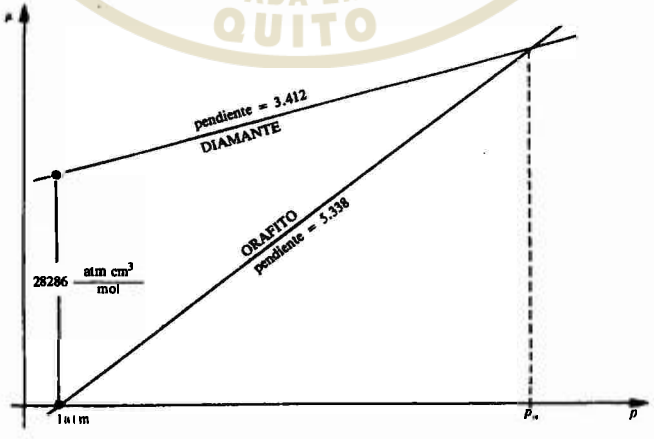
$$\bar{V}_D = \frac{12.011 \text{ g/mol}}{3.52 \text{ g/cm}^3} = 3.412 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T^{\text{DIAMANTE}}$$

$$\bar{V}_G = \frac{12.011 \text{ g/mol}}{2.25 \text{ g/cm}^3} = 5.338 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T^{\text{GRAFITO}}$$

Conviene hacer la siguiente transformación de unidades

$$\mu_D - \mu_G = 685 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot \text{cm}_3}{0.02422 \text{ cal}}\right) = 28\,286 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}_3}{\text{mol}}$$

Con todos los datos anteriores podemos construir el siguiente diagrama, suponiendo que los volumenes molares son constantes



las ecuaciones de ambas rectas son

Diamante: $\mu - 28286 = 3.412(p - 1)$
Grafito: $\mu = 5.338(p - 1)$
Igualando μ para ambas y despejando la presión al equilibrio alcanzamos el resultado deseado

$$p_{eq} = \frac{28286 - 3.412 + 5.338}{5.338 - 3.412} = 14\ 690 \text{ atm}$$

12-10. La hoja de un patín de hielo se apoya en el filo de la cuchilla sobre cada lado del patín.

a) Si la anchura del filo de la cuchilla es 0.001 pulgadas y la longitud del patín en contacto con el hielo es de 3 pulgadas, calcular la presión ejercida sobre el hielo por un hombre que pesa 150 lb.

b) ¿Cuál es la temperatura de fusión del hielo bajo esta presión? (ΔH_{fus} = 1.4363 kcal/mol, T_o = 272.16°K, densidad del hielo = 0.92 g/cm³, densidad del agua = 1.00 g/cm³).

---

a) Calcularemos la presión en libras sobre pulgada cuadrada, para después transformarla a atmósferas.

El área de la cuchilla es

$$A = (0.001)(3) \text{ pulg}^2 = 0.003 \text{ pulg}^2$$

Entonces, la presión ejercida por el hombre puede calcularse como

$$p = \frac{F}{A} = \frac{150 \text{ lb}}{0.003 \text{ pulg}^2} = 50\ 000 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2}$$

Haciendo la transformación antes referida

$$p = 50\ 000 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2} \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ lb/pulg}^2} \right) = 3401 \text{ atm}$$

b) Para el equilibrio sólido-líquido

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus} \Delta V_{fus}} \qquad \text{(XII-17)}$$

donde

$$\Delta V_{fus} = \overline{V}_{liq} - \overline{V}_{sol} = \frac{18.015 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} - \frac{18.015 \text{ g/mol}}{0.92 \text{ g/cm}^3} = -1.566 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

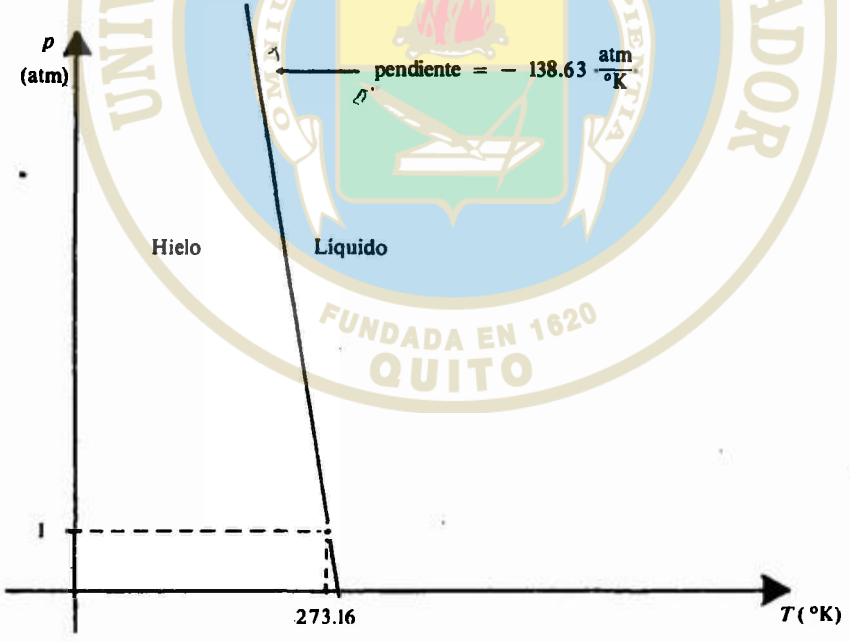
Sustituyendo en (XII-17) $T_{fus} = 273.16\,^{\circ}\text{K}$ y ΔH_{fus} expresado en atm-cm³/mol, es decir,

$$\Delta H_{fus} = 1436.3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3}{0.02422 \text{ cal}} \right) = 59\,302 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol}}$$

obtenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{59\,302 \text{ atm cm}^3/\text{mol}}{273.16^{\circ}\text{K}(-1.566 \text{ cm}^3/\text{mol})} = -138.63 \frac{\text{atm}}{^{\circ}\text{K}}$$

Suponiendo que esta pendiente no varía, podemos obtener el siguiente diagrama



La ecuación de la recta en el diagrama es

$$p - 1 = -138.63(T - 273.16)$$

de donde podemos despejar T como

$$T = \frac{p - 37869}{-138.63}$$

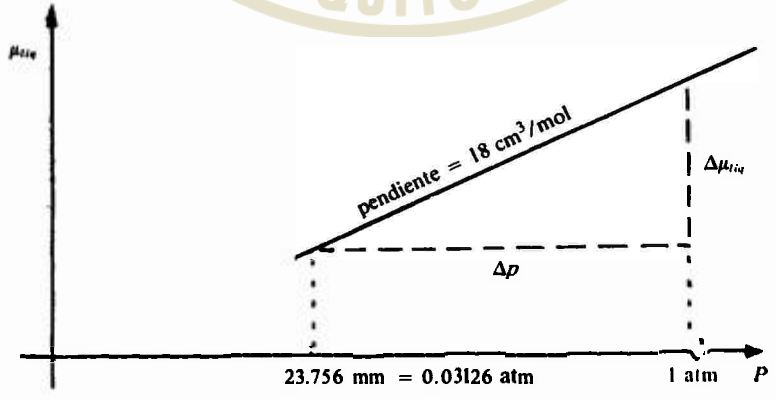
sustituyendo la presión obtenida en el inciso (a) obtenemos

$$T = 248.63°K = -24.53°C$$

12-11. El agua en estado líquido, bajo la presión del aire de 1 atm y a 25°C, tiene una mayor presión de vapor que la que tendría en la ausencia de la presión del aire. Calcular el aumento en la presión de vapor producido por la presión de la atmósfera sobre el agua. La densidad del agua es 1.00 g/cm³; la presión de vapor (en ausencia de la presión del aire) es igual a 23.756 mm.

Por estar sometido a mayor presión, el potencial químico del líquido aumenta. Dicho aumento puede estimarse si se considera que el volumen molar del líquido no varía

$$\overline{V}_{liq} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$



entonces

$$\frac{\Delta\mu_{liq}}{\Delta p} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

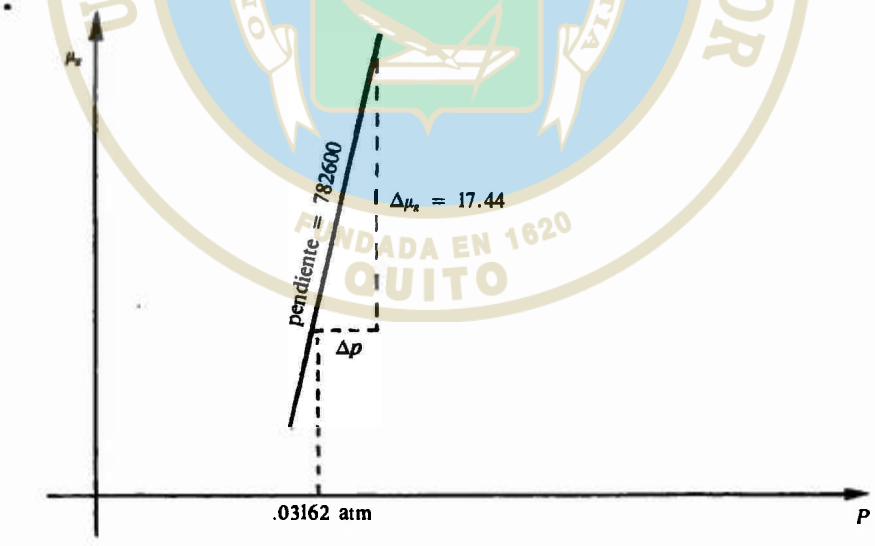
o sea que

$$\Delta\mu_{liq} = 18(0.96874 \text{ atm}) = 17.44 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Para que exista el equilibrio, $\mu_{liq} = \mu_{gas}$. Entonces, el potencial químico de la fase gaseosa debe incrementarse también en 17.44 atm-cm³/mol. Sin embargo, para el gas la pendiente de un gráfico de potencial químico contra presión es mucho mayor, pudiendo calcularse de

$$\left(\frac{\partial\mu_g}{\Delta p}\right)_T = \bar{V}_g = \frac{RT}{p} = \frac{82.05 \frac{\text{atm cm}^3}{^\circ\text{K mol}} (298.15^\circ\text{K})}{0.03162 \text{ atm}} = 782600 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Con lo que podemos construir el siguiente diagrama



Del triángulo de la figura

$$782600 = \frac{17.44}{\Delta p}$$

así que Δp, el aumento de la presión de vapor, resulta

$$\Delta p = \frac{17{:}44}{782600} = 2.285 \times 10^{-5}\text{atm} = 0.017 \text{ mm Hg}$$

12-12. Deducir la ecuación (12-4) del texto de Castellan:

$$\ln p = -10.5\left(\frac{T_b - T_f}{T_f}\right)$$

donde p es la presión por debajo de la cual se observa sublimación para sustancias que obedecen la regla de Trouton.

Haremos uso de la ecuación (XII-3). Cuando la presión de vapor p sea tal que T coincida con la temperatura de fusión T_f (la cual no varía sensiblemente con la presión), el intervalo de temperatura donde la fase líquida será estable es nulo, y a menores presiones la sustancia sublimará. Sustituyendo entonces T_f en lugar de T en la ecuación (XII-3)

$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{T_f - T_b}{T_b T_f}\right)$$

Finalmente, sustituyendo la regla de Trouton $\Delta H_v = 21 T_b$ y $R \cong 2 \dfrac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}$

$$\ln p = 10.5\left(\frac{T_f - T_b}{T_f}\right)$$

XIII

Soluciones: I. La solución ideal y las propiedades coligativas.

13-1. Supóngase que se prepara una serie de soluciones empleando 180 g de H_2O como solvente y 10 g de un soluto no volátil. ¿Cuál será la disminución relativa de la presión de vapor si el peso molecular del soluto es: 100 g/mol, 200 g/mol y 10000 g/mol?

Utilizando la expresión (13-2) del texto de Castellan, la disminución relativa de la presión de vapor está dada por:

$$\frac{p^o - p}{p^o} = x_2$$

donde p es la presión de vapor en equilibrio, p^o es la presión de vapor del solvente puro y x_2 es la fracción mol del soluto.

Si el peso molecular del soluto es de 100 g/mol, el número de moles de soluto que tiene la solución es:

$$n_2 = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ moles}$$

El número de moles de solvente será:

$$n = \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ moles}$$

y entonces el número de moles totales es:

$$n_T = 10 + 0.1 = 10.1$$

de donde la fracción mol del soluto es:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0.1}{10.1} = 0.0099$$

De la misma forma, si el soluto tiene un peso molecular de 200 g/mol tenemos:

$$n_2 = \frac{10}{200} = 0.05$$

$$n_T = 10 + 0.05 = 10.05$$

$$x_2 = \frac{0.05}{10.05} = 0.005$$

Y para un soluto de peso molecular 10000 g/mol tendremos:

$$n_2 = \frac{10}{10000} = 0.001$$

$$x_2 = \frac{0.001}{10.001} = 0.0001$$

13-2. a) Representar gráficamente el valor de p/p^o en función de x_2, la fracción molar de soluto, para una solución ideal.

b) Trazar la gráfica de p/p^o en función de la molalidad del soluto si el solvente es agua.

c) Supóngase que el solvente tiene un alto peso molecular; por ejemplo. tolueno. ¿Cómo afecta este hecho a la gráfica de p/p^o contra x_2?.

d) Evaluar la derivada de $(p^o - p)/p^o$ con respecto a m, cuando m → 0.

---

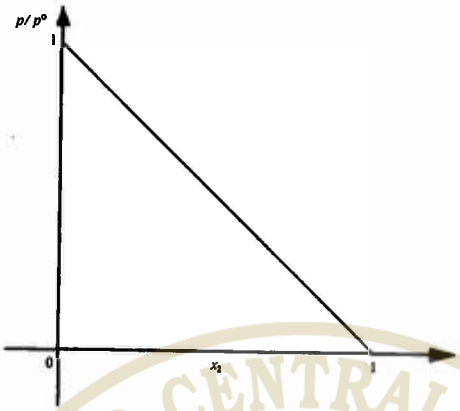
a) La expresión (13-2) del texto indica que:

$$p^o - p = x_2 p^o$$

de donde el cociente p/p^o es:

$$p/p^o = 1 - x_2 \qquad \text{(XIII-1)}$$

Si graficamos p/p^o v.s. x_2, la ecuación (XIII-1) indica que encontraremos una recta que pasa por $p/p^o = 1$ (cuando $x_2 = 0$) y por $p/p^o = 0$ (cuando $x_2 = 1$). Entonces, para una solución ideal, la gráfica de p/p^o en función de x_2 es una recta como la indicada en la figura:



b) Usando la expresión (13-2) del texto tenemos que:

$$p/p^o = 1 - x_2 = x_1$$

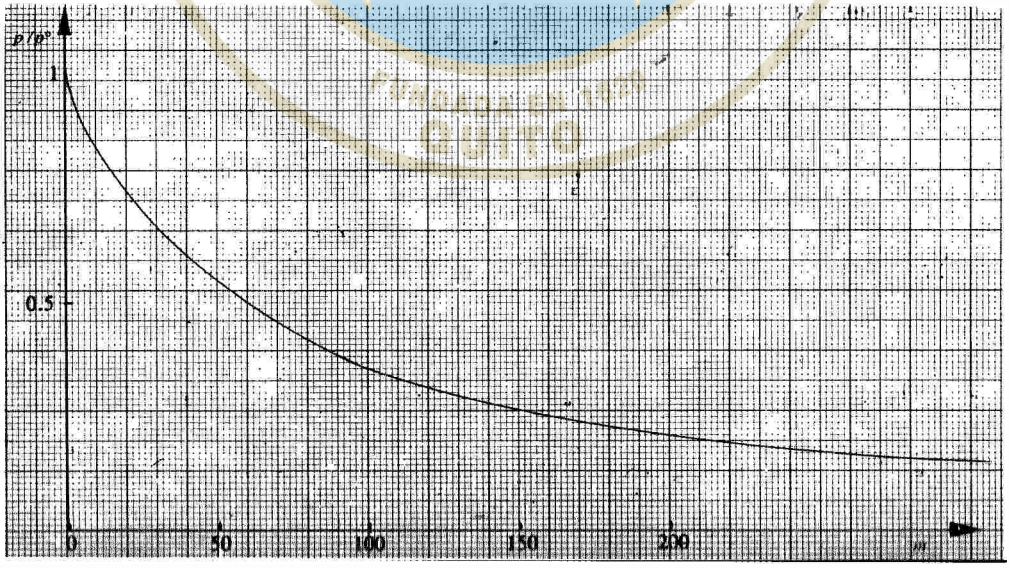
donde x_1, la fracción mol del solvente, está dada por la expresión (13-17) del texto como:

$$x_1 = \frac{1}{1 + (Mm/1000)} \qquad \text{(XIII-2)}$$

Si el solvente es agua $M = 18$, y (XIII-2) es:

$$p/p^o = \frac{1}{1 + (18m/1000)} = \frac{55.55}{m + 55.55} \qquad \text{(XIII-3)}$$

La expresión (XIII-3) nos da la relación entre el cociente p/p^o y la molalidad m del soluto. La gráfica de p/p^o v.s. m es la que se muestra en la figura:



c) Para estudiar como se afectan las gráficas de los incisos (a) y (b) cuando el solvente tiene un alto peso molecular, debemos analizar como se modifican las ecuaciones (XIII-1) y (XIII-2). En el primer caso (ecuación (XIII-1)) el hecho de que el solvente tenga un alto peso molecular no afecta la gráfica de p/p^o v.s. x_2 puesto que la relación x_2 = número de moles de soluto/número de moles totales, no se ve alterada por el peso molecular del solvente. Para el segundo caso, podemos reescribir (XIII-2) como:

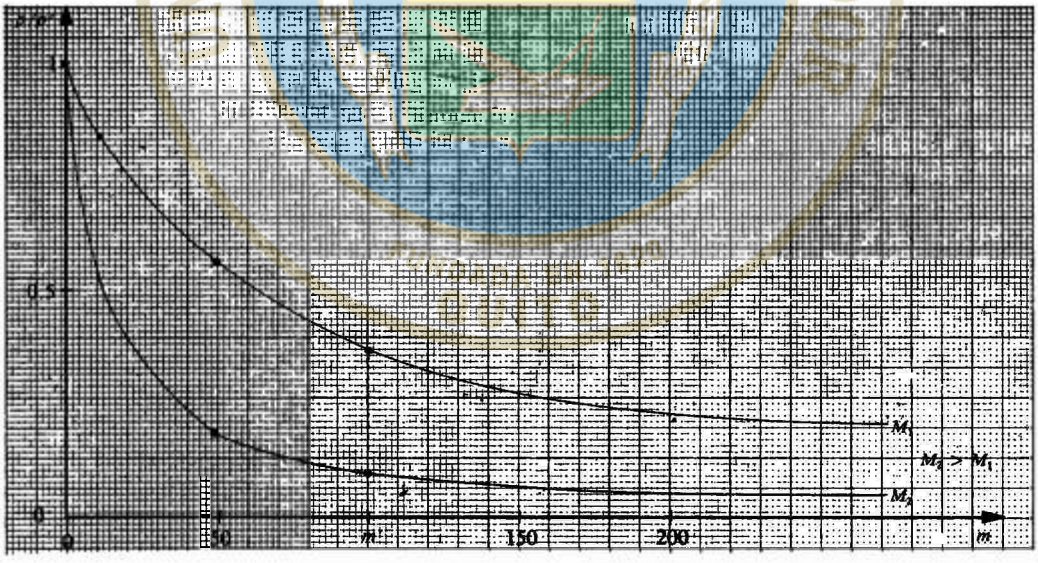
$$p/p^o = 1 - x_2 = x_1 = \frac{1000}{1000 + Mm} \qquad \text{(XIII-4)}$$

Supongamos, ahora, que M_1 = peso molecular del agua y M_2 = peso molecular del tolueno. Entonces usando (XIII-4) tenemos:

$$p/p_o = \frac{1000}{1000 + M_1 m}$$

$$p/p_o = \frac{1000}{1000 + M_2 m}$$

Como $M_2 > M_1$, para la misma molalidad, el cociente p/p^o es menor para el caso del tolueno. Es decir, si el solvente tiene un alto peso molecular, la curva de p/p^o v.s. m decae más rapidamente. Esto se muestra en la figura adyacente, en donde para la molalidad m' el cociente p/p^o es menor en el caso del solvente con peso molecular mayor:



d) Combinando las ecuaciones (XIII-1) con (XIII-2) tenemos:

$$\frac{p^o - p}{p^o} = x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{1}{1 + \frac{Mm}{1000}} = \frac{Mm}{1000 + Mm} \qquad \text{(XIII-5)}$$

cuya derivada respecto a m es:

$$\frac{d(p^o - p/p^o)}{dm} = \frac{d}{dm}\left[\frac{Mm}{1000 + Mm}\right] = \frac{M}{1000 + Mm} + \frac{M^2 m}{(1000 + Mm)^2} \qquad \text{(XIII-6)}$$

Cuando $m \to 0$, (XIII − 6) tiene el límite·

$$\lim_{m \to 0} \frac{d(p^o - p/p^o)}{dm} = \frac{M}{1000}$$

13-3. Veinte gramos de un soluto se añaden a 100 g de agua a 25°C. La presión de vapor de agua pura es de 23.76 mm; la presión de vapor de la solución es de 22.41 mm.

a) Calcular el peso molecular del soluto

b) ¿Qué cantidad de este soluto se necesita añadir a 100 g de agua para reducir la presión de vapor a la mitad del valor para el agua pura?

---

a) El peso molecular del soluto está dado por:

$$M_2 = \frac{m_2}{n_2} \qquad \text{(XIII-7)}$$

Para calcular n_2, el número de moles de soluto, podemos hacer uso de la ecuación:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$x_2 n_1 + x_2 n_2 - n_2 = 0$$

$$n_2 = \frac{-x_2 n_1}{x_2 - 1} \qquad \text{(XIII-8)}$$

donde x_2, puede calcularse usando (13-2):

$$x_2 = \frac{p^o - p}{p^o} = \frac{23.76 \text{ mm} - 22.41 \text{ mm}}{23.76 \text{ mm}} = 0.05681$$

y el número de moles del solvente n_1 como:

$$n_1 = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5.555 \text{ moles}$$

Con ello (XIII-8) toma el valor de:

$$n_2 = \frac{-0.05681(5.555)}{0.05681 - 1} = 0.33467$$

Sustituyendo en (XIII-7) encontramos:

$$M_2 = \frac{20 \text{ g}}{0.33467 \text{ mol}} = 59.76 \text{ g/mol}$$

b) Si la presión de vapor que se desea es la mitad del vapor para el agua pura, entonces:

$$p = \frac{23.76 \text{ mm}}{2} = 11.88 \text{ mm}$$

Usando (13-2) la fracción mol x_2 es ahora:

$$x_2 = \frac{p^o - p}{p} = \frac{23.76 - 11.88}{23.76} = 0.5$$

y usando (XIII-8) el número de moles de soluto n_2 es:

$$n_2 = \frac{-0.5(5.555)}{1 - 0.5} = 5.5555$$

Finalmente, empleamos (XIII-7) para encontrar la masa m_2:

$$m_2 = n_2 M_2 = 5.555 \text{ mol} \times 59.76 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 331.99 \text{ g}$$

13-4. El calor de fusión del agua en la temperatura de congelación es 1.4363 kcal/mol; calcular la temperatura de congelación del agua en soluciones que tienen una fracción molar de agua igual a: 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2. Representar los valores de T contra x.

La relación entre la temperatura de congelación T de una solución y la fracción mol del solvente está dada por la expresión (13-16) del texto de Castellan que indica:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_o} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{fus}} \qquad \text{(XIII-9)}$$

Para una solución con $x = 1.0$, sustituyendo valores en (XIII-9) encontramos:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_o} - \frac{R \ln 1}{\Delta H_{fus}} \quad ; \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_o} \quad ; \quad T = T_o = 273.15^\circ\text{K}$$

Si $x = 0.8$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{273.15°K} - \frac{(1.987\ cal/°K\ mol)\ln 0.8}{1436.3\ cal/mol} \quad ; \quad T = 251.9°K$$

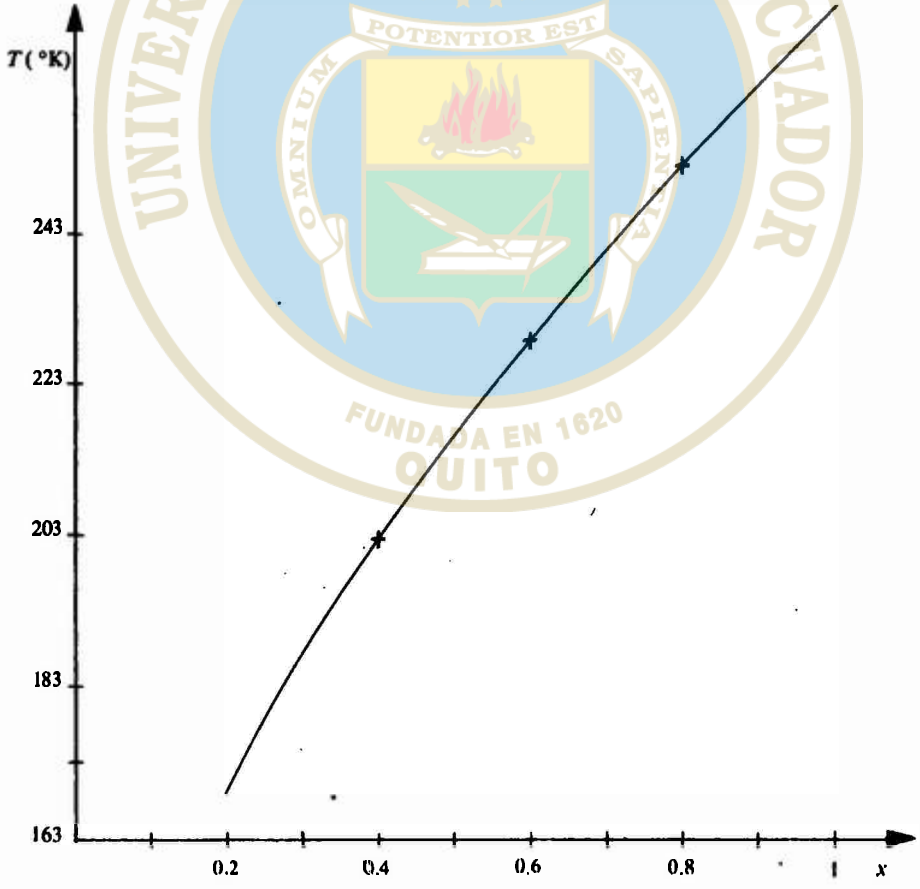
Con el mismo procedimiento para $x = 0.6, 0.4, 0.2$ encontramos:

$x = 0.6$ $\quad \frac{1}{T} = \frac{1}{273.15°K} - \frac{(1.987)(\ln 0.6)}{1436.3} \quad ; \quad T = 228.95°K$

$x = 0.4$ $\quad T = 202.89°K$

$x = 0.2$ $\quad T = 169.49°K$

La representación gráfica de estos valores se muestra en la figura:



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

13-5. El calor de fusión del ácido acético es de 44.7 cal/g en la temperatura de fusión 16.58°C. Calcular la constante de disminución de la temperatura de congelación para este ácido.

El peso molecular del ácido acético es de 60 g/mol, de tal forma que el calor de fusión expresado en cal/mol es:

$$44.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2682 \text{ cal/mol}$$

Usando la expresión (13-20) la constante de disminución de la temperatura de congelación es:

$$K_f = \frac{MRT_f^2}{1000\ \Delta H_{fus}} = \frac{60 \text{ g/mol}(1.987 \text{ cal/°K mol})(289.73°\text{K})^2}{1000 \text{ g/Kgm}(2682 \text{ cal/mol})}$$

$$= 3.731 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

13-6. Dos gramos de ácido benzoico disueltos en 25 g de benceno, $K_f = 4.90$, producen una disminución en la temperatura de congelación de 3.24°. Calcular el peso molecular. Comparar el valor obtenido con el peso molecular de la fórmula del ácido benzoico, C_6H_5COOH.

Si w_2 g de un soluto de peso molecular desconocido, M_2, se disuelven en w g de solvente, la molalidad del soluto será:

$$m = \frac{1000\ w_2}{wM_2} \qquad \text{(XIII-10)}$$

La disminución en la temperatura de congelación está dada por la expresión (13-22) del texto:

$$\theta_f = K_f m$$

Sustituyendo (XIII-10) en esta expresión y despejando para M_2 encontramos

$$M_2 = \frac{1000\ K_f}{\theta_f} \frac{w_2}{w} \qquad \text{(XIII-11)}$$

Sustituyendo valores el peso molecular M_2 es:

$$M_2 = \frac{1000 \text{ g/Kgm}(4.9^\circ\text{K Kgm/mol})}{3.24^\circ\text{K}} \left(\frac{2\text{g}}{25\text{ g}}\right) = 120.987 \text{ g/mol}$$

Por otra parte, el peso molecular del ácido benzoico, utilizando su fórmula química es de 122 g. El error cometido al calcular el peso molecular con (XIII-11) es entonces:

$$\% \text{ error} = \frac{122 - 120.987}{122} \times 100 = 0.83\%$$

13-7. a) El calor de fusión por gramo de p-dibromobenceno, $C_6H_4Br_2$, es de 20.5 cal/g; la temperatura de fusión es 86°C. Calcular la solubilidad ideal a 25°C.

b) El calor de fusión del p-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, es de 29.7 cal/g y la temperatura de fusión es 52.7°C. Calcular la solubilidad ideal a 25°C.

---

a) La solubilidad ideal está dada por la ecuación (13-25) del texto de Castellan que indica:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \qquad \text{(XIII-12)}$$

Sustituyendo valores, la solubilidad ideal del p-dibromobenceno a 25° es:

$$\Delta H_{fus} = 20.5 \text{ cal/g} \times 236 \text{ g/mol} = 4838 \text{ cal/mol}$$

$$\ln x_2 = \frac{-4838 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/°K mol}}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{359.15}\right) {}^\circ\text{K}^{-1}$$

$$x_2 = 0.2498$$

b) Sustituyendo los valores para el p-diclorobenceno en (XIII-12), la solubilidad ideal es:

$$\ln x_2 = \frac{29.7(147) \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/°K mol}}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{325.85}\right) {}^\circ\text{K}^{-1}$$

$$x_2 = 0.5344$$

13-8. Calcular la constante de aumento de la temperatura de ebullición para cada una de las siguientes sustancias.

Sustancia	T_b°C	Q_{vap} cal/g
Acetona $(CH_3)_2CO$	56.1	124.5
Benceno C_6H_6	80.2	94.3
Cloroformo $CHCl_3$	61.5	59.0
Metano CH_4	—159	138
Acetato de etilo $CH_3CO_2C_2H_5$	77.2	102

Representar los valores de K_b contra el producto MT_b.

La constante de aumento en la temperatura de ebullición puede calcularse con la expresión (13-34) del texto:

$$K_b = \frac{MRT_o^2}{1000\,\Delta H_{vap}} \qquad \text{(XIII-13)}$$

Como p = cte, entonces $Q_{vap} = \Delta H_{vap}$, y entonces para la acetona sustituyendo valores en (XIII-13) tenemos:

$$\Delta H_{vap} = 124.5 \text{ cal/g} \times 58 \text{ g/mol} = 7221 \text{ cal/mol}$$

$$K_b = \frac{58 \text{ g/mol}(1.987 \text{ cal/°K mol})(56.1 + 273.15)^2\text{°K}^2}{1000 \text{ g/Kgm}(7221 \text{ cal/mol})}$$

$$K_b = 1.73 \text{ grad Kgm/ntol}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para las demás sustancias se encuentra:

Benceno $K_b = \dfrac{78(1.987)(80.2 + 273.15)^2}{1000(94.3 \times 78)}$; $K_b = 2.63 \dfrac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$

Cloroformo $K_b = \dfrac{119.5(1.987)(61.5 + 273.15)^2}{1000(59 \times 119.5)}$; $K_b = 3.771 \dfrac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$

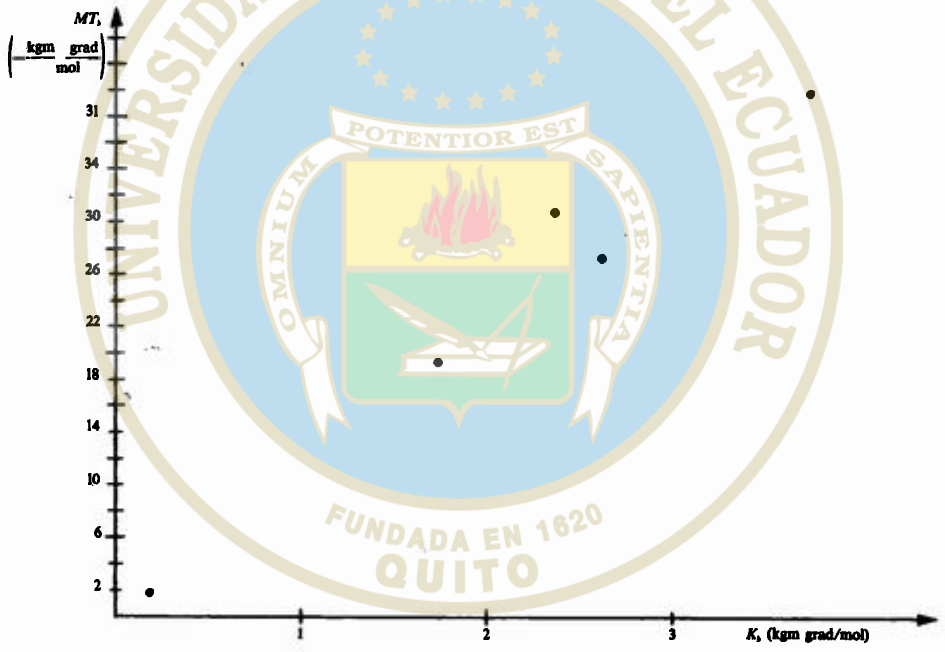
Metano $K_b = \dfrac{16(1.987)(273.15 - 159)^2}{1000(16 \times 138)}$; $K_b = 0.1876 \dfrac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$

Acetato de etilo $K_b = \dfrac{88(1.987)(77.2 + 273.15)}{1000(102 \times 88)}$; $K_b = 2.391 \dfrac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$

Con éstos cálculos podemos construir la siguiente tabla:

Sustancia	K_b(grad Kgm/mol)	MT_b Kgm grad/mol
Acetona	1.73	19.096
Benceno	2.63	27.561
Cloroformo	3.771	39.990
Metano	0.1876	1.826
Acetato de etilo	2.391	30.830

y la gráfica de K_b v.s. MT_b es la indicada en la figura:



13-9. Al agregar 3 g de una sustancia a 100 g de CCl_4, aumenta la temperatura de ebullición de ésta en 0.60°; $K_b = 5.03$. Calcular la disminución de la temperatura de congelación, $K_f = 31.8$, la disminución relativa de la presión de vapor, la presión osmótica a 25°C, y el peso molecular de la sustancia. La densidad del CCl_4 es 1.59 g/cm³.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

A partir de (13-35) podemos calcular la molalidad de la solución como:

$$m = \frac{\theta_b}{K_b} = \frac{0.6 \text{ grad}}{5.03 \text{ grad Kgm/mol}} = 0{:}11928 \text{ mol/Kgm}$$

Usando (13-22), la disminución en la temperatura de congelación es:

$$\theta_f = K_f m = 31.8 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}} (0.11928 \frac{\text{mol}}{\text{Kgm}}) = 3.7931 \text{ grad}$$

La disminución relativa de la presión de vapor es con (13-2):

$$x_2 = \frac{p^o - p}{p^o} \qquad \text{(XIII-14)}$$

Usando el peso molecular del CCl_4, el número de moles de solvente presentes en la solución es:

$$n = 100 \text{ g}/154 \text{ g/mol} = 0.64935 \text{ moles}$$

mientras que, usando la molalidad calculada más arriba, el número de moles de soluto son:

$$m = \frac{0.11928 \text{ moles soluto}}{1000 \text{ g } CCl_4} = \frac{0.011928 \text{ moles soluto}}{100 \text{ g } CCl_4}$$

Con ello, el número de moles totales es:

$$n_T = 0.011928 + 0.64935 = 0.661278$$

y entonces (XIII-14) toma el valor de:

$$\frac{p^o - p}{p^o} = x_2 = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0.011928}{0.661278} = 0.01803$$

Como la solución es diluida, la presión osmótica puede calcularse usando la expresión (13-42) del texto:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} \qquad \text{(XIII-15)}$$

donde el volumen V es:

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{100 \text{ g}}{1.59 \text{ g/cm}^3} = 62.893 \text{ cm}^3$$

Con ello (XIII-15) toma el valor de:

$$\pi = \frac{0.011928 \text{ mol}(0.082 \text{ lt atm/°K mol})(298.15°\text{K})}{.062893 \text{ lt}} = 4.636 \text{ atm}$$

Si w_2 g de soluto se disuelven en 1 litro de solución, entonces la presión osmótica puede expresarse como:

$$\pi = \frac{w_2}{M_2} RT$$

de donde el peso molecular M_2 es:

$$M_2 = \frac{w_2 RT}{\pi} \qquad \text{(XIII-16)}$$

El volumen de nuestra solución es de 62.893 cm³, por tanto los gramos de soluto en un litro de solución serían:

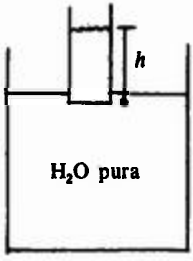
$$\left(\frac{3\text{g}}{62.893\ \text{cm}^3}\right)\frac{1000\ \text{cm}^3}{\text{lt}} = 47.7\ \text{g/lt}$$

y entonces, (XIII-16) no dá para M_2 un valor de:

$$M_2 = \frac{47.7\ \text{g/lt}(.082\ \text{lt atm/°K mol})(298.15°\text{K})}{4.636\ \text{atm}} = 251.55\ \text{g/mol}$$

13-10. Considérese un tubo vertical cuya sección transversal tiene un área de 1 cm². El fondo del tubo está cerrado con una membrana semipermeable. Se coloca un gramo de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en el tubo y éste se sumerge por el lado de la membrana en agua pura. ¿Cuál será la altura del nivel del liquido en el tubo, en el punto de equilibrio?. La densidad de la solución puede considerarse como 1 g/cm³; se supone que la concentración de glucosa en la solución es uniforme ¿Cuál es la presión osmótica en el equilibrio? (25°C; supóngase una profundidad de inmersión despreciable).

El experimento descrito en el enunciado está ejemplificado en la siguiente figura:



donde h es la altura del nivel del liquido en el tubo.

Como el de la sección transversal del tubo es 1 cm² tenemos

$$A = \pi r^2 = 1 \text{ cm}^2 \tag{XIII-17}$$

y el volumen ocupado por el líquido en el tubo será:

$$V = \pi r^2 h = Ah \tag{XIII-18}$$

Por otro parte usando (13-42) del texto, el producto πV es:

$$\pi V = n_2 RT \tag{XIII-19}$$

donde n_2, número de moles de glucosa puede calcularse como:

$$\frac{1 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} = 0.00555 \text{ moles}$$

Sustituyendo en (XIII-19)

$$\pi V = 0.00555 \text{ moles}(82.05 \frac{\text{cm}^3\text{atm}}{^\circ\text{K mol}})(298.15^\circ\text{K}) = 135.77 \text{ cm}^3\text{atm} \tag{XIII-20}$$

Además, como la presión osmótica es la presión hidrostática en la superficie del agua pura (no inmersión) tenemos que:

$$\pi = \theta \varrho h \tag{XIII-21}$$

Sustituyendo (XIII-18) encontramos:

$$\pi = \frac{\theta \varrho V}{A} = \frac{1 \text{ g/cm}^3(980.665 \text{ cm/seg}_2)V}{1 \text{cm}^2}$$

$$\frac{\pi}{V} = 980.665 \frac{\text{g}}{\text{cm}^4\text{seg}^2} \tag{XIII-22}$$

Las ecuaciones (XIII-22) y (XIII-20) son un sistema de dos ecuaciones con incognitas π y V. Sustituyendo (XIII-22) en (XIII-20) encontramos (transformando unidades):

$$V(980.665V) = 135.77$$

$$V^2 = 0.13844 \frac{\text{cm}^7\text{seg}^2\text{atm}}{\text{g}}$$

$$V^2 = 0.13844 \frac{\text{cm}^7\text{seg}^2\text{atm}}{\text{g}} (1.01325 \times 10^6 \frac{\text{g}}{\text{atm seg}^2\text{cm}}) = 1.4028 \times 10^5 \text{ cm}^6$$

$$V = 374.541 \text{ cm}^3$$

y entonces, usando (XIII-18), la altura h es:

$$h = \frac{374.541 \text{ cm}^3}{1 \text{ cm}^2} = 374.541 \text{ cm}$$

Usando (XIII-20), la presión osmótica toma el valor:

$$\pi = \frac{135.77 \text{ cm}^3\text{atm}}{374.541 \text{ cm}^3}$$

$$\pi = 0.3624 \text{ atm}$$

13-11. Si se disuelve 6 g de urea $(NH_2)_2CO$, en un litro de solución, calcular la presión osmótica de la solución a 27°C.

Utilizando el peso molecular de la urea, el número de moles de ésta presentes en la solución es:

$$6 \text{ g}/60 \text{ g/mol} = 0.1 \text{ moles}$$

Como tenemos un litro de solución, la concentración C de urea en la solución será:

$$C = \frac{0.1 \text{ moles}}{1 \text{ litro}}$$

y entonces, usando la ecuación (13-42) del texto, la presión osmótica sería:

$$\pi = CRT = 0.1 \text{ mol/lt}(.082 \text{ lt atm/°K mol})(300.15°\text{K}) = 2.461 \text{ atm}$$

13-12. Supóngase que ΔH_{fus} es independiente de la temperatura y que el termómetro disponible puede medir, con una presición de $\pm 0.01°$, la disminución de la temperatura de congelación. La ecuación para la disminución de la temperatura de congelación $\theta_f = K_f m$, se basa en la condición límite $m = 0$. ¿A qué molalidad ésta aproximación no predecirá ya el resultado dentro del error experimental?.

La ecuación $\theta_f = K_f m$, para la disminución de la temperatura de congelación, se obtiene utilizando la expresión (13-19) del texto con la condición límite $m = 0$. Si no empleamos esta condición límite podemos obtener una expresión para θ_f que sea válida en todo el rango posible de molalidades. Para ello, tomaremos la expresión (13-19) del texto que indica:

$$-dT = \frac{M_1 R T^2}{1000 \Delta H_{fus}} \frac{\mathrm{dm}}{1 + M_1 m/1000} \qquad \text{(XIII-23)}$$

Esta expresión puede escribirse como:

$$\frac{-dT}{T^2} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \frac{dm}{(1000 + M_1 m)}$$

Integrando esta expresión:

$$\int_{T_o}^{T} -\frac{dT}{T^2} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \int_{o}^{m} \frac{dm}{1000 + Mm}$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = \frac{T_o - T}{TT_o} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \left[\frac{1}{M} \ln(1000 + M_1 m)\right]_o^m$$

Sustituyendo $T_o - T = \theta_f$ y $T = T_o - \theta_f$ tenemos:

$$\frac{\theta_f}{TT_o} = \frac{R}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + M_1 m) - \ln 1000]$$

Despejando ahora θ_f alcanzamos:

$$\frac{\theta_f}{(T_o - \theta_f)T_o} = \frac{\theta_f}{T_o^2 - T_o\theta_f} = \frac{R}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]$$

$$\theta_f = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000] - \frac{RT_o}{\Delta H_{fus}} \theta_f [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]$$

$$\theta_f = \frac{\frac{RT_o^2}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]}{1 + \frac{RT_o}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]} \qquad \text{(XIII-24)}$$

Si suponemos ahora que el solvente es agua, (XIII-24) toma la forma:

$$\theta_f = \frac{\frac{1.987 \text{ cal/mol}(273.15)^{2}\text{°K}^2}{1436.3 \text{ cal/mol}} [\ln(1000) + 18m) - \ln 1000]}{1 + \frac{1.987 \text{ cal/mol } 273.15\text{°K}}{1436.3 \text{ cal/mol}} [\ln(1000 + 18_m) - \ln 1000]}$$

$$\theta_f = \frac{103.218[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]}{1 + 0.37788 [\ln(1000 + 18m) - 6.90775]} \qquad \text{(XIII-25)}$$

mientras que, la ecuación $\theta_f = K_f m$ es, tomando el valor de $K_f = 1.86$ para el agua:

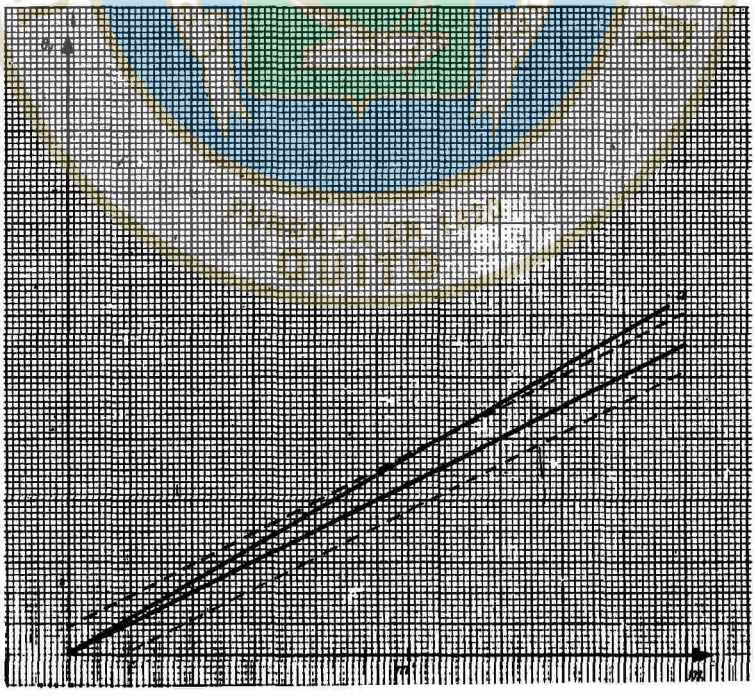
$$\theta_f = 1.86 \text{ m} \qquad \text{(XIII-26)}$$

Como la ecuación (XIII-25) no tiene ninguna aproximación, los valores de θ_f que se medirían en el laboratorio, con el termómetro disponible, estarían entre los valores proporcionados por las siguientes ecuaciones:

$$\theta_f = \frac{103.218[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]}{1 + 0.37788[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]} + 0.01 \qquad \text{(XIII-27)}$$

$$\theta_f = \frac{103.218[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]}{1 + 0.37788[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]} - 0.01 \qquad \text{(XIII-28)}$$

En la figura adjunta (θ_f v.s. m) se muestran las ecuaciones (XIII-25) en línea continua, y (XIII-27) y (XIII-28) en línea discontinua. El espacio entre estas dos líneas discontinuas representa, para una m dada, el rango de valores de θ_f quepodemos medir experimentalmente con nuestro termómetro. La recta marcada como a en la figura es la ecuación aproximada (XIII-26). Como puede verse esta recta permanece entre las líneas discontínuas, sólo para un cierto intervalo de molalidades m; en este rango la ecuación (XIII-26) predice correctamente, dentro del error experimental, el valor de θ_f; sin embargo, a partir de la molalidad m' la ecuación (XIII-26) se sale de la franja de confianza definida por las líneas discontinuas; a partir de este valor m', para el agua, la ecuación (XIII-26) ya no predecirá a θ_f dentro del valor experimental.



Las conclusiones establecidas más arriba pueden verse de manera numérica si construimos la siguiente tabla:

	θ_f			
m	(XIII-25)	(XIII-27)	(XIII-28)	(XIII-26)
0.1	0.18604	0.19604	0.17604	0.186
0.2	0.37095	0.38095	0.36095	0.372
0.3	0.55529	0.56529	0.54529	0.558
0.4	0.73904	0.74904	0.72904	0.744
0.5	0.92222	0.93222	0.91222	0.930
0.6	1.10483	1.11483	1.09483	1.116
0.7	1.28687	1.29687	1.27687	1.302
0.8	1.46834	1.47834	1.45834	1.488

Observando esta tabla puede verse que para alguna molalidad m entre 0.5 y 0.6 el valor de θ_f predecido por la ecuación (XIII-26) se sale del intervalo de confianza definido por (XIII-27) y (XIII-28). Para hallar el valor preciso en que esto ocurre debemos hallar la intersección entre (XIII-26) y (XIII-27), es decir

$$f(m) = 1.^{86}m = \frac{103.218[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]}{1 + 0.37788[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]} - 0.01 = 0 \qquad \text{(XIII-29)}$$

Como no es posible despejar m de (XIII-29), debemos buscar la raíz de (XIII-29) empleando un método numérico. Usaremos uno de los más sencillos conocido como el método del "punto medio". Este método, a grandes rasgos, consiste en:

Dado un intervalo $[a,b]$ donde se encuentre la raíz (es decir $f(a)f(b) < 0$), calcular su punto medio como $x_o = (a + b)/2$. Probar si x_o es una buena aproximación a la raíz, es decir, si $[f(x_o)] < \epsilon$ donde ϵ la hemos fijado arbitrariamente. Si x_o no es la raíz, se averigua, ahora, si la raiz está en el intervalo $[a, x_o]$ ó en el intervalo $[x_o, b]$. Una vez definido esto se vuelve a calcular el punto medio del intervalo donde esté la raíz y se procede como antes. En nuestro caso el intervalo donde está la raíz es [0.5, 0.6]. El punto medio es $x_o = 0.55$ donde (XIII-29) toma el valor

$$|f(0.55)| = 0.0006$$

Como ésta no es aún una buena aproximación, buscamos en que intervalo ([0.5, 0.55] y [0.55, 0.6]) está la raíz.

Como $f(.55)\ f(.6) < 0$, la raíz está en [0.55, 0.6] y el nuevo punto medio es 0.575. Si evaluamos (XIII-29) en 0.575 tenemos:

$$|f(0.575)| = 0.0002$$

y entonces 0.575 es una buena aproximación de la raíz de (XIII-29).

De esta manera para molalidades por arriba de 0.575 la ecuación (XIII-26) ya no predecirá θ_f dentro del error experimetal.

13-13. Si el calor de fusión depende de la temperatura según la expresión:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta Cp(T - T_o)$$

donde ΔC_p es constante, entonces el valor de θ_f puede expresarse en la forma $\theta_f = am + bm^2 + \ldots$ donde a y b son constantes. Calcule los valores de a y b (Sugerencia: ésta es una serie de Taylor, por tanto, evaluar $(\partial^2\theta/\partial m^2)$ para $m = 0$).

Siguiendo la sugerencia, como $\theta_f = am + bm^2$ es una serie de Taylor entonces

$$a = \left.\frac{\partial \theta_f}{\partial m}\right|_{m=0} \qquad \text{(XIII-30)}$$

$$b = \left.\frac{\partial^2 \theta_f}{\partial m^2}\right|_{m=0} \Big/ 2! \qquad \text{(XIII-31)}$$

La expresión (13-19) del texto de Castellan indica:

$$dT = \frac{-MRT^2}{1000\,\Delta H_{fus}} \frac{dm}{(1 + Mm/1000)}$$

Como $\theta_f = T_o - T$ entonces $d\theta = -dT$, y la expresión cambia a

$$\frac{d\theta}{dm} = \frac{MRT^2}{1000\,\Delta H_{fus}} \frac{1}{(1 + Mm/1000)}$$

Cuando $m \to 0$, $T \to T_o$ y entonces (XIII-30) es:

$$\left.\frac{d\theta}{dm}\right|_{m=0} = a = \frac{MRT_o^2}{1000\Delta H_{fus}} = K_f k_f$$

Usando (13-19) en (XIII-31) encontramos:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{d}{dm}\left(\frac{d\theta}{dm}\right) = \frac{d}{dm}\left[\frac{MRT^2}{1000\,\Delta H_{fus}} \frac{1000}{1000 + Mm}\right]$$

pero

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta Cp(T - T_o) = \Delta H_o + \Delta Cp\theta_f$$

y entonces:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{d}{dm}\left[\frac{MRT^2}{1000\,\Delta H_o + \Delta H_o m - 1000\,\Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm}\right]$$

Esta derivada es igual a:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{2MRTdT/dm}{(1000\,\Delta H_o + Mm\,\Delta H_o - 1000\,\Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm)}$$

$$- \frac{MRT^2(M\Delta H_o - 1000\,\Delta Cpd\theta/dm - \Delta Cp\theta M - \Delta CpMmd\theta/dm)}{(1000\,\Delta H_o + Mm\,\Delta H_o - 1000\,\Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm)^2} \qquad \text{(XIII-32)}$$

Cuando $m \to 0, \theta = T_o - T = 0$, $d\theta/dm = K_f$, $dT/dm = -K_f$ y $\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta C_p(T - T_o) = \Delta H_o$, y entonces (XIII-32) es:

$$\left.\frac{d^2\theta}{dm^2}\right|_{m=0} = \frac{-2MRTK_f}{1000\,\Delta H_o} - \frac{MRT_o^2(M\Delta H_o - 1000\,\Delta CpK_f)}{(1000\,\Delta H_o)^2}$$

Como, por otra parte

$$K_f = \frac{MRT_o^2}{1000\,\Delta H_o}$$

(XIII-31) toma el valor:

$$\frac{1}{2!}\left.\frac{d^2\theta}{dm^2}\right|_{m=0} = b = \frac{1}{2}K_f\left[\frac{\Delta CpK_f}{\Delta H_o} - \frac{2K_f}{T_o} - \frac{M}{1000}\right]$$

13-14. a) La expresión completa para la presión osmótica está dada por la ecuación (13-40). Como $c = n_2/V$ y $V = n\bar{V}^o + n_2\bar{V}_2^o$, donde $\bar{V}^o$ y $\bar{V}_2^o$ son constantes, los números de moles n y n_2 pueden expresarse en función de V, $\bar{V}^o$, $\bar{V}_2^o$ y c. Calcular el valor de $x = n/(n + n_2)$ en estos términos. Luego, evaluar $(\partial\pi/\partial c)_T$ para $c = 0$ y demostrar que es igual a RT.

b) Por medio de la evaluación de $(\partial^2\pi/\partial c^2)_T$ para $c = 0$, demostrar que $\pi = cRT(1 + V'c)$ donde $V' = \frac{1}{2}\bar{V}^o - \bar{V}_2^o$, obsérvese que esto es equivalente a escribir una ecuación modificada de Van der Waals, $\pi = n_2RT/(V - n_2V')$ y desarrollarla en serie de potencias.

---

a) Usando las expresiones del enunciado podemos expresar n y n_2 como:

$$c = \frac{n_2}{V} \quad ; \quad n_2 = cV$$

$$V = n\bar{V}^o + cV\bar{V}_2^o \quad ; \quad n\bar{V}^o = V - cV\bar{V}_2^o \quad ; \quad n = \frac{V(1 - c\bar{V}_2^o)}{\bar{V}^o}$$

Usando estas expresiones $x = n/(n + n_2)$ queda como:

$$x = \frac{V(2 - C\bar{V}_2^o)/\bar{V}^o}{\bar{V}(1 - C\bar{V}_2^o)/\bar{V}^o + CV} = \frac{V(1 - C\bar{V}_2^o)/V^o}{(V(1 - C\bar{V}_2^o) + CV\bar{V}^o)/\bar{V}^o} = \frac{(1 - C\bar{V}_2^o)}{1 - C\bar{V}_2^o + C\bar{V}^o}$$

Por otra parte, la ecuación (13-40) del texto es:

$$\bar{V}^o\pi + RT \ln[(1 - C\bar{V}_2^o)/(1 - C\bar{V}_2^o + C\bar{V}^o)]$$

$$\pi = \frac{-RT}{\bar{V}^o}[\ln(1 - C\bar{V}_2^o) - \ln(1 - C\bar{V}_2^o + C\bar{V}^o)]$$

y entonces la derivada $(\partial\pi/\partial c)_T$ será:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_T = -\frac{RT}{\bar{V}^o}\left[\frac{\bar{V}_2^o}{1 - C\bar{V}_2^o} + \frac{\bar{V}^o - \bar{V}_2^o}{(1 - C\bar{V}_2^o + C\bar{V}^o)}\right]$$

Cuando $c = 0$, esta ecuación se transforma a:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_T\Bigg|_{c=0} = -\frac{RT}{\bar{V}^o}(\bar{V}_2^o + \bar{V}^o - \bar{V}_2^o) = RT \qquad \text{(XIII-34)}$$

que es lo que queríamos demostrar.

b) Usando (XIII-33) $(\partial^2\pi/\partial c^2)_T$ es igual a:

$$\left(\frac{\partial^2\pi}{\partial c^2}\right)_T = \frac{RT}{\bar{V}^o}\left[\frac{-\bar{V}_2^o}{(1 - C\bar{V}_2^o)^2} + \frac{(\bar{V}^o - \bar{V}_2^o)(-\bar{V}_2^o + \bar{V}_2^o)}{(1 - C\bar{V}_2^o + C\bar{V}_2^o)^2}\right]$$

que, cuando $c = 0$ se modifica a:

$$\left(\frac{\partial^2\pi}{\partial c^2}\right)_T\Bigg|_{c=0} = \frac{RT}{\bar{V}^o}[(\bar{V}^o - \bar{V}_2^o)^2 - V_2^o] = RT(\bar{V}^o - 2\bar{V}_2^o) \qquad \text{(XIII-35)}$$

Si ahora escribimos la presión osmótica como una serie de Taylor:

$$\pi = ac + bc^2 \quad a = \frac{\partial\pi}{\partial c}\Bigg|_{c=0} \quad b = \frac{\partial^2\pi}{\partial c^2}\Bigg|_{c=0}/2! \qquad \text{(XIII-36)}$$

Usando (XIII-34) y (XIII-35) en (XIII-36) encontramos:

$$\pi = RTC + \frac{RT}{2}(\bar{V} - 2\bar{V}_2^o)C^2 = CRT\left(1 - \frac{C(\bar{V}^o - 2\bar{V}_2^o)}{2}\right)$$

$$\pi = cRT\left(1 + C\left(\frac{1}{2}\bar{V}^o - \bar{V}_2^o\right)\right)$$

Si $V' = \frac{1}{2}\bar{V}^o - \bar{V}_2^o$

$$\pi = cRT(1 + V'c)$$

Esto es equivalente a que con la ecuación modificada de Van der Waals:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V - n_2 V'} \qquad \text{(XIII-37)}$$

se haga un desarrollo en serie de potencias como:

$$\pi = ac + bc^2 \quad a = \left.\frac{\partial \pi}{\partial c}\right|_{c=0}, b = \left.\frac{\partial^2 \pi}{\partial c}\right|_{c=0} / 2! \qquad \text{(XIII-38)}$$

Esto puede verse si hacemos: sustituir $n_2 = cV$ en (XIII-37)

$$\pi = \frac{cVRT}{V - cVV'} = \frac{cRT}{1 - cV'}$$

y evaluar las derivadas (XIII-38):

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{RT}{1 - cV'} + \frac{cRTV'}{(1 - cV')^2} \qquad \left.\frac{\partial \pi}{\partial c}\right|_{c=0} = RT$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} = \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right) = \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{2cRTV'^2}{(1 - cV')^3}$$

$$\left.\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2}\right|_{c=0} = 2RTV'$$

Sustituyendo estos valores en (XIII-37) se alcanza:

$$\pi = RTc + \frac{2RTV'c^2}{2} = RTc(1 + cV')$$

que es la misma expresión para la presión osmótica deducida antes.

XIV

Soluciones II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida

---

14-1. Demostrar que mientras la presión de vapor de una solución ideal binaria es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del liquido, el valor recíproco de la presión es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del vapor.

Para una solución binaria, la ecuación (14-9) del texto de Castellan:

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1 \qquad \text{(XIV-1)}$$

muestra que la presión de vapor es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente en el liquido.

Por la definición de presión parcial (14-10), para una solución binaria tenemos:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}; \quad y_2 = \frac{p_2}{p} \qquad \text{(XIV-2)}$$

Sustituyendo (XIV-1) en (XIV-2) y usando que $p_1 = x_1 p^o{}_1$ encontramos:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1} \qquad \text{(XIV-3)}$$

de donde:

$$y_1 p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1 y_1 - x_1 p_1^\circ = 0$$

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1} \qquad \text{(XIV-4)}$$

Sustituyendo, ahora, (XIV-4) en (XIV-1) encontramos para la presión total p sobre la solución:

$$p = p_2^\circ + \frac{(p_1^\circ - p_2^\circ)y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}$$

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}$$

de donde:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_2^\circ} + \frac{(p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}{p_1^\circ p_2^\circ} \qquad \text{(XIV-5)}$$

La expresión (XIV-5) muestra que el recíproco de la presión es una función lineal de la fracción mol en la fase vapor.

14-2. Supóngase que el vapor sobre una solución ideal contiene n_1 moles de 1 y n_2 moles de 2, y que ocupa un volumen V bajo la presión $p = p_1 + p_2$. Si definimos $\bar{V}_2^\circ = RT/p^\circ_2$ y $\bar{V}_1^\circ = RT/p^\circ_1$, demostrar que la ley de Raoult implica que $V = n_1 \bar{V}_1^\circ + n_2 \bar{V}_2^\circ$.

Para un componente i de la solución, la ley de Raoult (ecuación (14-2) del texto) indica:

$$p_i = x_i p_i^\circ \qquad \text{(XIV-6)}$$

pero p_i, la presión parcial del componente i es, considerando gas ideal:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Con ello (XIV-6) queda como:

$$x_i p_i^o = \frac{n_i RT}{V}$$

$$x_i V = \frac{n_i RT}{p_i^o} \qquad \text{(XIV-7)}$$

Definiendo

$$\frac{RT}{p_i^o} = \overline{V_i^o}$$

la expresión (XIV-7) se modifica a:

$$x_i V = n_i \overline{V_i^o} \qquad \text{(XIV-8)}$$

Sumando, ahora, para todo componente i en la solución tendremos que para una solución binaria:

$$\sum_{i=1}^{2} x_i V = \sum_{i=1}^{2} n_i \overline{V_i^o}$$

$$x_1 V + x_2 V = V(x_1 + x_2) = V = n_1 \overline{V_1^o} + n_2 \overline{V_2^o}$$

14-3. El benceno y el tolueno forman soluciones que se aproximan al comportamiento ideal. Si a 300°K, $p^o_{tolueno} = 32.06$ mm y $p^o_{benceno} = 130.01$ mm.

a) Calcular la presión de vapor de la solución cuya fracción molar de tolueno es 0.60.

b) Calcular la fracción molar de tolueno en el vapor para esta composición de la fase líquida.

a) Usando la expresión (14-9) del texto para la presión total de la solución tenemos:

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1 = 103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.6 = 60.44 \text{ mm}$$

b) Usando (XIV-3) para la fracción molar de la fase vapor encontramos:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^o}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} = \frac{0.6(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.6}$$

$$y_1 = 0.318 \text{ mm}$$

14-4. La composición del vapor sobre una solución ideal binaria está determinada por la composición del líquido. Si x_1 y y_1 son las fracciones molares de 1 en el líquido y el vapor respectivamente, hallar el valor para el cual y_1-x_1 tenga un máximo. ¿Cuál es el valor de la presión para esta composición?.

Si restamos x_1 en ambos lados de la ecuación (XIV-3) tenemos:

$$y_1 - x_1 = \frac{x_1 p_1^o}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} - x_1 \qquad \text{(XIV-9)}$$

El máximo ocurre cuando $\frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} = 0$. Derivando (XIV-9) respecto a x_1 tenemos:

$$\frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} = \frac{p_1^o}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} - \frac{x_1 p_1^o(p_1^o - p_2^o)}{[p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1]^2} - 1$$

$$= \frac{p_1^o(p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1) - x_1 p_1^o(p_1^o - p_2^o) - (p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1)^2}{[p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1]^2} = 0$$

que se reduce a:

$$p_1^o p_2^o + p_1^o x_1 (p_1^o - p_2^o) - x_1 p_1^o (p_1^o - p_2^o) - p_2^{o2} - 2p_2^o(p_1^o - p_2^o)x_1 - (p_1^o - p_2^o)^2 x_1^2 = 0$$

$$(p_1^o - p_2^o)^2 x_1^2 + 2p_2^o(p_1^o - p_2^o)x_1 + (p_2^{o2} - p_1 p_2^o) = 0 \qquad \text{(XIV-10)}$$

La ecuación cuadrática (XIV-10) tiene como solución:

$$x_1 = \frac{-2p_2^o(p_1^o - p_2^o) \pm \sqrt{4p_2^{o2}(p_1^o - p_2^o)^2 - 4(p_1^o - p_2^o)_2(p_2^{o2} - p_1^o p_2^o)}}{2(p_1^o - p_2^o)^2}$$

$$x_1 = \frac{-2p_2^o(p_1^o - p_2^o) \pm 2(p_1^o - p_2^o)(p_1^o p_2^o)^{1/2}}{2(p_1^o - p_2^o)^2}$$

de donde el valor de x_1 que maximiza a (XIV-9) es:

$$x_1 = \frac{(p_1^o p_2^o)^{1/2} - p_2^o}{p_1^o - p_2^o}$$

El valor de la presión para esta composición es, usando (XIV-1):

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1$$

$$p = \frac{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)[(p_1^o p_2^o)^{1/2} - p_2^o]}{(p_1^o - p_2^o)}$$

que puede reducirse a:

$$p = (p_1^o p_2^o)^{1/2}$$

14-5. a) Una mezcla líquida de benceno y tolueno está compuesta de 1 mol de tolueno y 1 mol de benceno. Si a 300°K se reduce la presión sobre la mezcla ¿a qué presión se formarán las primeras señales de vapor? (las presiones de vapor están dadas en el problema 14-3).

b) ¿Cuál es la composición de la primera muestra de vapor formada?.

c) Si se reduce aún más la presión de vapor ¿a qué presión desaparecerá la última señal del líquido?.

d) ¿Cuál es la composición de la última señal de líquido?.

e) ¿Cuál será la presión, la composición del líquido y la composición del vapor cuando se ha vaporizado 1 mol de mezcla? (Sugerencia: recordar la regla de la palanca).

---

a) El número total de moles y las fracciones mol del sistema son:

$$n_T = n_1 + n_2 = 1 + 1 = 2$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_T} = 0.5; \quad x_2 = 0.5$$

Usando las presiones de vapor del problema 14-3 en la ecuación (XIV-1), encontramos:

$$p = p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1 = 32.06 \text{ mm} + (103.01 \text{ mm} - 32.06 \text{ mm})0.5$$
$$= 67.53 \text{ mm}$$

b) La composición de la primera muestra de vapor está dada por la expresión (XIV-3). Sustituyendo valores:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1} = \frac{0.5(103.01 \text{ mm})}{32.06 \text{ mm} + (103.01 \text{ mm} - 32.06 \text{ mm})0.5}$$
$$y_1 = 0.762$$

c) La última señal de líquido ocurrirá cuando $y_1 = 0.5$. Usando entonces la ecuación (14-12) del texto encontramos:

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1} = \frac{103.01 \text{ mm}(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.5}$$
$$p = 48.9 \text{ mm}$$

d) La composición de la última señal de líquido es, empleando (XIV-4):

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1} = \frac{0.5(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.5}$$
$$x_1 = 0.2373$$

e) Como se ha vaporizado 1 mol de mezcla, la regla de la palanca (ecuación 14-13 del texto) toma la forma:

$$\frac{\bar{a}_v}{\bar{a}_l} = 1 = \frac{n_{liq}}{n_{vap}} \qquad \text{(XIV-11)}$$

Como

$$\bar{a}_v = y_1 - X_1$$

$$\bar{a}_l = X_1 - x_1$$

donde X_1 es la fracción molar global (líquido + vapor; $X_1 = 0.5$),

entonces (XIV-14) puede escribirse como:

$$\frac{y_1 - X_1}{X_1 - x_1} = 1 \qquad y_1 - X_1 = X_1 - x_1$$

$$y_1 + x_1 = 2X_1 = 2(0.5) = 1 \tag{XIV-12}$$

Por otra parte usando (XIV-1) tenemos que:

$$p = p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1 = 32.06 \text{ mm} + 70.95 \text{ mm } x_1 \tag{XIV-13}$$

Además, usando (14-12), podemos obtener otra relación:

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1} = \frac{3302.5 \text{ mm}^2}{103.01 \text{ mm} - 70.95 y_1} \tag{XIV-14}$$

Igualando (XIV-13) y (XIV-14) encontramos:

$$32.06 + 70.95x_1 = \frac{3302.5}{103.01 - 70.95y_1} \tag{XIV-15}$$

Las ecuaciones (XIV-15) y (XIV-12) constituyen un sistema de dos ecuaciones con incognitas x_1 y y_1. Resolviendo el sistema encontramos que:

$$(32.06 + 70.95x_1)^2 = 3307.5$$

de donde las fracciones moles x_1 y y_1 toman los valores:

$$x_1 = 0.3581; \quad y_1 = 0.6418$$

Usando (XIV-13), la presión es:

$$p = 32.06 + 70.95(0.3581) = 57.467 \text{ mm.}$$

14.6 Algunos sistemas no ideales se pueden expresar a través de las ecuaciones $p_1 = x^a{}_1 p_1^\circ$ y $p_2 = x^a{}_2 p_2^\circ$. Demostrar que, si la constante a es mayor que la unidad la presión total tiene un mínimo, mientras que, si es menor que la unidad tiene un máximo.

Como la presión total es la suma de presiones parciales, usando las expresiones del enunciado para p_1 y p_2 tenemos:

$$p = p_1 + p_2 = x_1^a p_1^o + x_2^a p_2^o \qquad \text{(XIV-16)}$$

Por otra parte como

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_2^a = (1 - x_1)^a$$

la presión total (XIV-16) toma la forma:

$$p = x_1^a p_1^o + (1 - x_1)^a p_2^o \qquad \text{(XIV-17)}$$

La condición que debe cumplirse para que (XIV-17) tenga un mínimo o un máximo es, respectivamente:

$$\text{si } \frac{d^2p}{dx_1^2} > 0 \text{ Existe un mínimo}$$

$$\text{si } \frac{d^2p}{dx_1^2} < 0 \text{ Existe un máximo}$$

Si realizamos las derivadas indicadas de (XIV-17) encontramos:

$$\frac{dp}{dx_1} = ap_1^o x_1^{a-1} - a(1 - x_1)^{a-1} p_2^o$$

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} = a(a-1)p_1^o x_1^{a-2} + a(a-1)(1 - x_1)^{a-2} p_2^o \qquad \text{(XIV-18)}$$

Si suponemos, ahora, que $a > 1$, vemos que cada término en (XIV-18) toma los valores:

$$(a - 1) > 0 \qquad a(a - 1) > 0$$

$$p_1^o > 0 \quad p_2^o > 0 \quad x_1 > 0 \quad x_1^{a-2} > 0 \quad (1 - x_1)^{a-2} > 0$$

de donde:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} > 0$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM FUNDADA EN 1620 QUITO

Esto implica que si $a > 1$; existe un mínimo en la presión total p. En cambio, si $0 < a < 1$, entonces los términos en (XIV-18) toman los valores:

$$(a - 1) < 0 \qquad a(a - 1) < 0$$

$$p_1^o > 0 \qquad p_2^o > 0 \qquad x_1^{a-2} > 0 \; (x_1 > 0) \qquad (1 - x_1)^{a-2} > 0$$

y entonces:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} < 0$$

lo cual implica que, si $0 < a < 1$, existe un máximo en la presión total p.

14-7. a) Las temperaturas de ebullición del benceno y tolueno puros son 80.1°C y 110°C respectivamente a 1 atm de presión. Suponiendo que las entropías de vaporización en las temperaturas de ebullición son las mismas, 21 u.e., deducir una expresión implícita para la temperatura de ebullición de una mezcla de dos líquidos en función de la fracción molar del benceno, x_b, aplicando a cada uno la ecuación de Clausius Clapeyron.

b) ¿Cuál es la composición del líquido que hierve a 95°C?

La ecuación de Clausius Clapeyron es la expresión (11-62) del texto de Castellan que indica:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^o_{vap}}{RT^2} \qquad \text{(XIV-19)}$$

Reacomodando (XIV-19) y usando el subíndice b para el benceno tenemos:

$$d \ln p = \frac{(\Delta H^o_{vap})_b}{RT^2} dT$$

Integrando entre las presiones $p = 1$ atm y p, y entre las temperaturas $T = T_{eb}$ y T encontramos:

$$\int_1^p d \ln p = \ln \frac{p}{1} = -\frac{(\Delta H_{vap})_b}{R} \int_{T_{eb}}^{T} \frac{dT}{T^2}$$

pero p es la presión de vapor del benceno puro p^o_b, y entonces:

$$\ln p^o_b = \frac{(\Delta H^o_{vap})_b}{R}\left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{ob}}\right] = \frac{(\Delta H^o_{vap})_b}{RT_{ob}} - \frac{(\Delta H^o_{vap})_b}{RT} \quad \text{(XIV-20)}$$

Por otra parte, para la vaporización de un líquido en la temperatura de ebullición, según la ecuación (9-5):

$$\frac{(\Delta H^o_{vap})_b}{T_{ob}} = (\Delta S_{vap})_b$$

y entonces (XIV-20) se puede escribir como:

$$\ln p^o_b = \frac{(\Delta S_{vap})_b}{R} - \frac{T_{ob}(\Delta S_{vap})_b}{RT}$$

$$p^o_b = e^{(\Delta S_{vap})_b/R} \times e^{-T_{ob}(\Delta S_{vap})_b/RT} \quad \text{(XIV-21)}$$

Similarmente para el tolueno, siguiendo el mismo procedimiento, tenemos una expresión análoga

$$p^o_t = e^{(\Delta S_{vap})_t/R} \times e^{-T_{ob}(\Delta S_{vap})_t/RT} \quad \text{(XIV-22)}$$

Pero, a las temperaturas de ebullición $(\Delta S_{vap})_b = (\Delta S_{vap})_t = \Delta S$ y si la presión es 1 atm, la presión total puede escribirse como:

$$p = 1 = x_b p^o_b + x_t p^o_t = x_b e^{\Delta S/R} e^{-T_{ob}\Delta S/RT} + x_t e^{\Delta S/R} e^{-T_{ob}\Delta S/RT} \quad \text{(XIV-23)}$$

Finalmente, dividiendo entre $e^{\Delta S/R}$ alcanzamos:

$$e^{-\Delta S/R} = x_b e^{-T_{ob}\Delta S/RT} + x_t e^{-T_{ob}\Delta S/RT}$$

b) Sustituyendo en (XIV-23) los datos del enunciado:

$$e^{-21\,\frac{cal}{°K\ mol}/1.987\,\frac{cal}{°K\ mol}} = x_b e^{-(353.1°K)(21\,\frac{cal}{°K\ mol})/(1.987\,\frac{cal}{°K\ mol})(368°K)}$$

$$+ x_t e^{-(383.6°K)(21\,\frac{cal}{°K\ mol})/(1.987\,\frac{cal}{°K\ mol})(368°K)}$$

$$2.57 \times 10^{-5} = 3.94 \times 10^{-5}\, x_b + 1.64 \times 10^{-5} x_t \quad \text{(XIV-24)}$$

Por otro lado:

$$x_b + x_t = 1 \qquad \text{(XIV-25)}$$

El sistema de ecuaciones (XIV-24) y (XIV-25) tiene como solución:

$$x_t = 0.597$$

$$x_b = 0.403$$

14-8. a) En una solución ideal diluída, si p°_1 es la presión de vapor del solvente y K_h es la constante de la ley de Henry para el soluto, escribir una expresión para la presión total sobre la solución en función de x, la fracción molar del soluto.
b) Hallar la relación entre y_1 y la presión total del vapor.

---

a) Usando la ley de Henry para el soluto, la presión total puede expresarse como:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p^\circ_1 + K_h x$$

$$x_1 = 1 - x$$

$$p = p^\circ_1 + (K_h - p^\circ_1)x \qquad \text{(XIV-26)}$$

b) La fracción mol en la fase vapor es:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}$$

Usando que $p_1 = x_1 p^\circ_1$ y (XIV-26) tenemos que:

$$y_1 = \frac{x_1 p^\circ_1}{p^\circ_1 + (K_h - p^\circ_1)x} = \frac{(1 - x)p^\circ_1}{p^\circ_1 + (K_h - p^\circ_1)x}$$

Despejando x

$$x = \frac{p^\circ_1 - y_1 p^\circ_1}{y_1(K_h - p^\circ_1) + p^\circ_1}$$

que sustituida en (XIV-26) nos dá la relación entre y_1 y la presión p:

$$p = p_1^o + (K_h - p_1^o)\frac{(p_1^o - y_1 p_1^o)}{y_1(K_h - p_1^o) + p_1^o}$$

$$p = \frac{p_1^o K_h}{y_1(K_h - p_1^o) + p_1^o}$$

14-9. Los coeficientes de absorción de Bunsen del oxígeno y nitrógeno en el agua a 25°C son 0.0283 y 0.0143. Suponiendo que el aire está constituido por 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno, ¿cuántos centímetros cúbicos de gas, medidos a TPS, se disolverán en 100 cm³ de agua en equilibrio con aire a 1 atm de presión?. ¿Cuántos a 10 atm?, ¿Cuál es la relación molar N_2/O_2, del gas disuelto?.

El coeficiente de absorción de Bunsen del oxígeno $\alpha_{O_2} = 0.0283$ es el número de cm³ de 0_2 a 0°C y 1 atm de presión que están presentes en 1 cm³ de agua. Por tanto en 100 cm³ tendremos que $\alpha_{O_2} = 2.83$. De igual forma $\alpha_{N_2} = 1.43$. Con ello, usando la composición del aire dada en el enunciado, el número de cm³ de aire que se disuelven en 100 cm³ de agua a 1 atm de presión es:

$$(2.83\ \text{cm}^3)\ 0.2 + (1.43\ \text{cm}^3)(0.8) = 1.71\ \text{cm}^3$$

A 10 atmósferas

$$\alpha_{O_2} = 28.3 \qquad \alpha_{N2} = 14.3$$

y entonces el número de cm³ de aire disueltos en 100 cm³ de agua a 10 atm es:

$$(28.3)(0.2) + (14.3)(0.8) = 17.1\ \text{cm}^3$$

Usando la expresión (14-27) del texto

$$\alpha_j = n_j 22.414$$

y el número de moles de oxígeno y nitrógeno presentes:

$$n_{O_2} = \frac{2.83 \times 0.2}{22.414} = 0.0^252 \qquad n_{N_2} = \frac{1.43 \times 0.8}{22.414} = 0.^5104$$

la relación molar N_2/O_2 es:

$$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = 2.02$$

14-10. La constante de Henry para el argón en agua es 2.17×10^4 atm a 0°C y 3.97×10^4 atm a 30°C. Calcular el calor de solución estándar del argón en agua, expresado en kcal/mol.

Si el argón es el único gas presente en el sistema $p = Kx$ y entonces $p = K$, es decir, la presión parcial es igual a la constante de Henry. Usando la ecuación de Clausius Clapeyron (XIV-19)

$$\int_{2.17 \times 10^4}^{3.97 \times 10^4} d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int_{273.15}^{303.15} \frac{dT}{T^2}$$

de donde:

$$0.0495 = \Delta H \left[-\frac{1}{303.15} + \frac{1}{273.15} \right]$$

$$\Delta H = 136.6289 \frac{\text{l} - \text{atm}}{\text{mol}} \times \frac{24.41 \text{ cal}}{1 \text{ l} - \text{atm}} \times \frac{1 \text{ Kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$\Delta H = 3.33 \text{ Kcal/mol}$$

que es el calor de solución del argón en agua.

14-11. Supóngase que una botella de 250 cm^3 de agua carbonada contiene CO_2 a 2 atm de presión y 25°C. Si el coeficiente de absorción de Bunsen del CO_2 es 0.76 ¿Cuál es el volumen total de CO_2, medido a TPS, disuelto en agua?.

El coeficiente de absorción de Bunsen del CO_2 indica que tenemos 0.76 ml de CO_2 en 1 cm^3 de agua a 1 atm de presión; por tanto a 2 atm tendremos 1.52 ml. Como la botella tiene 250 ml de agua, entonces el número de cm^3 de CO_2 en 250 ml de agua será:

$$\frac{1.52 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}} \times 250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} = 380 \text{ ml CO}_2$$

XV

Equilibrio entre fases condensadas

15-1. Las temperaturas de fusión y los calores de fusión del plomo y del antimonio son

	Pb	*Sb*
T_e °C	327.4	630.5
ΔH_{fus} $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	1.22	4.8

Calcule las líneas de equilibrio sólido-liquido, evalúe gráficamente la composición eutéctica. Compare los resultados con los valores dados en la figura 15-7

Las líneas de equilibrio sólido-líquido pueden calcularse utilizando la expresión (15-4) del texto que indica:

$$\ln x_{pb} = \frac{-\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e}\right) \qquad \text{(XV-1)}$$

Sustituyendo los valores para el Pb:

$$\ln x_{pb} = \frac{-1220 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol°K}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{600.55°\text{K}} \right)$$

$$T = \frac{613.99}{1.0224 - \ln x_{pb}} \qquad \text{(XV-2)}$$

que nos relaciona la temperatura T con la fracción mol x_{Pb}. Usando distintos valores para x_{Pb} en (XV-2) podemos construir la tabla:

x_{pb}	1.00	0.95	0.90	0.85	0.80	0.60	0.40	0.20
T	600.55	571.86	544.44	518.18	492.96	400.46	316.71	233.29

De igual manera, para el Sb, la ecuación que relaciona T con x_{Sb} es:

$$T = \frac{2415.7021}{2.6734 - \ln x_{Sb}} \qquad \text{(XV-3)}$$

con la cual construimos la tabla:

x_{Sb}	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.15	0.10	0.05
T	903.61	833.99	758.65	672.95	564.04	528.54	485.47	426.11

Utilizando las tablas calculadas puede construirse la figura mostrada. De la figura podemos leer la composición eutéctica que resulta ser:

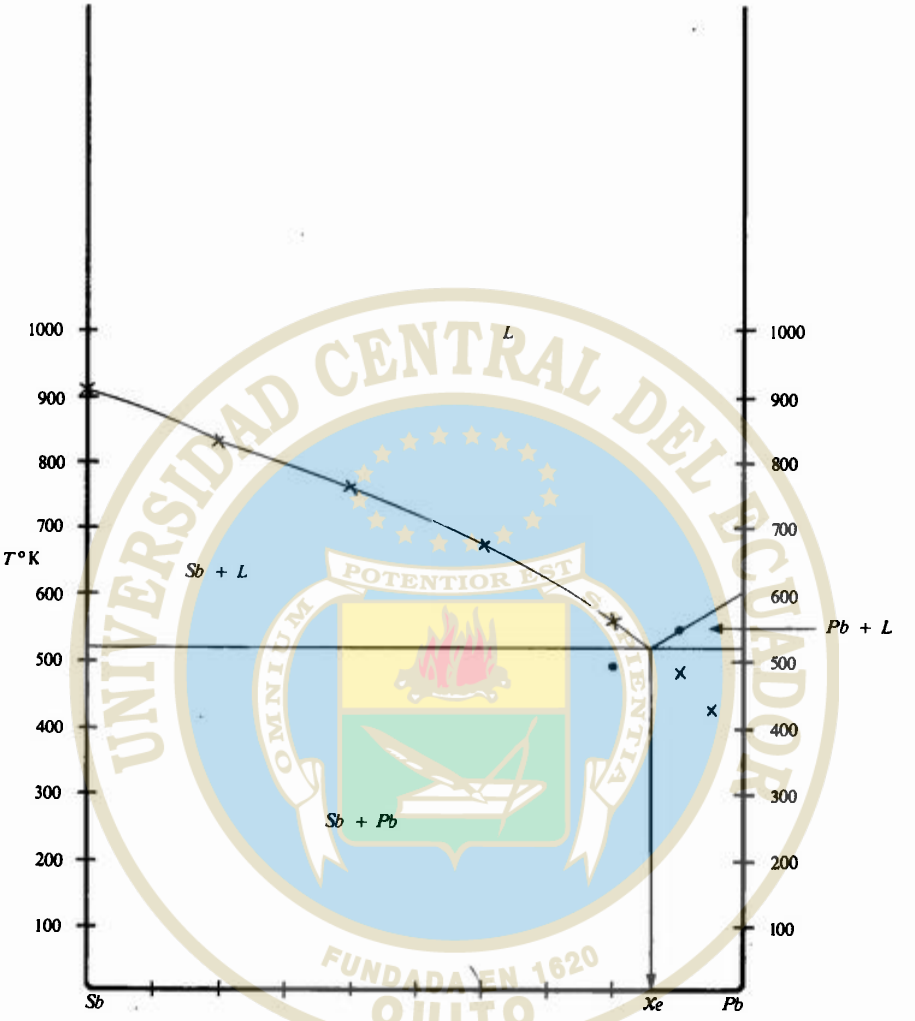
$$x_{Pb} = 0.86$$

Si deseamos conocer la temperatura eutéctica, de esta misma gráfica leemos que es:

$$T = 523°\text{K} = 249.85°\text{C}$$

De la figura 15-7 del texto puede leerse:

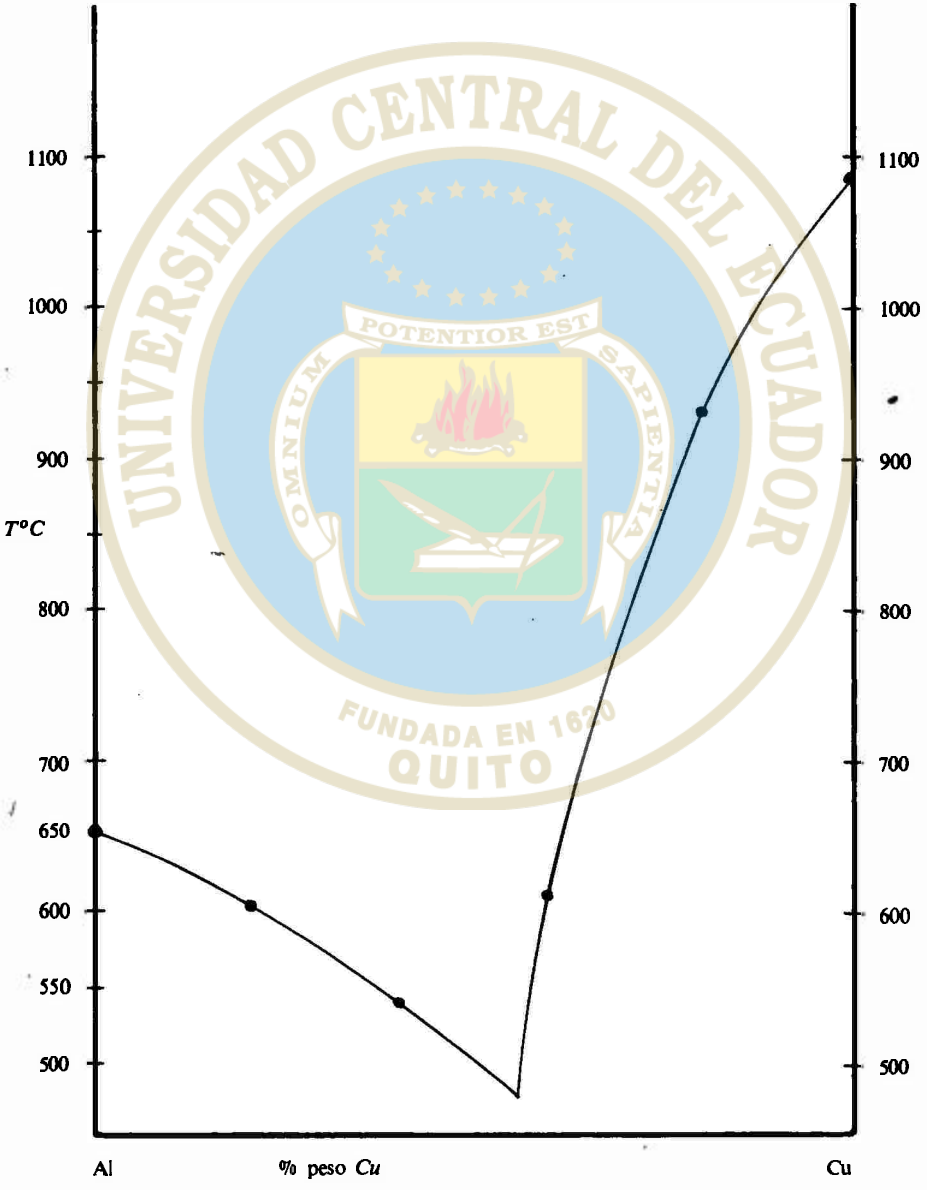
$$T = 246°\text{C} \qquad x_{Pb} = 0.86$$



15-2. A partir de las temperaturas de fusión de las mezclas de Al y Cu, bosqueje la curva de la temperatura de fusión.

Peso % de Cu	0	20	40	60	80	100
T°C	650	600	540	610	930	1084

Utilizando la tabla del enunciado podemos construir la figura siguiente:



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

15-3. La solubilidad del KBr en agua es:

T°C	0	20	40	60	80	100
g KBr/g H_2O	0.54	0.64	0.76	0.86	0.95	1.04

En una solución 1 molal, el KBr hace disminuir la temperatura de congelación del agua en 3.29°C. Calcular gráficamente la temperatura eutéctica del sistema KBr-H_2O.

Como el peso molecular del KBr es de 119.011, una solución 1 molal tendrá 119.011 g de KBr/1000 g de agua, es decir 0.119011 g de KBr por cada gramo de agua. El peso total de la solución es 1000 + 119.011 = 1119.011 gramos totales; por tanto, los 119.011 g de KBr representan el 10.635%. Con ello, la solución 1 molal de KBr en agua tiene el 10.63% en peso de KBr. Esta solución tiene un punto de congelación de -3.29°C. Este es el primer punto que podemos poner en la gráfica de T v.s. %peso de KBr.

Para calcular los demás puntos de la gráfica hacemos:
De la tabla del enunciado la solubilidad del KBr en agua a 0°C es de:

$$\frac{\text{g KBr}}{\text{g}H_2O} = 0.54 \qquad \text{(XV-4)}$$

Suponiendo una base de 1000 gramos de agua (XV-4) indica que:

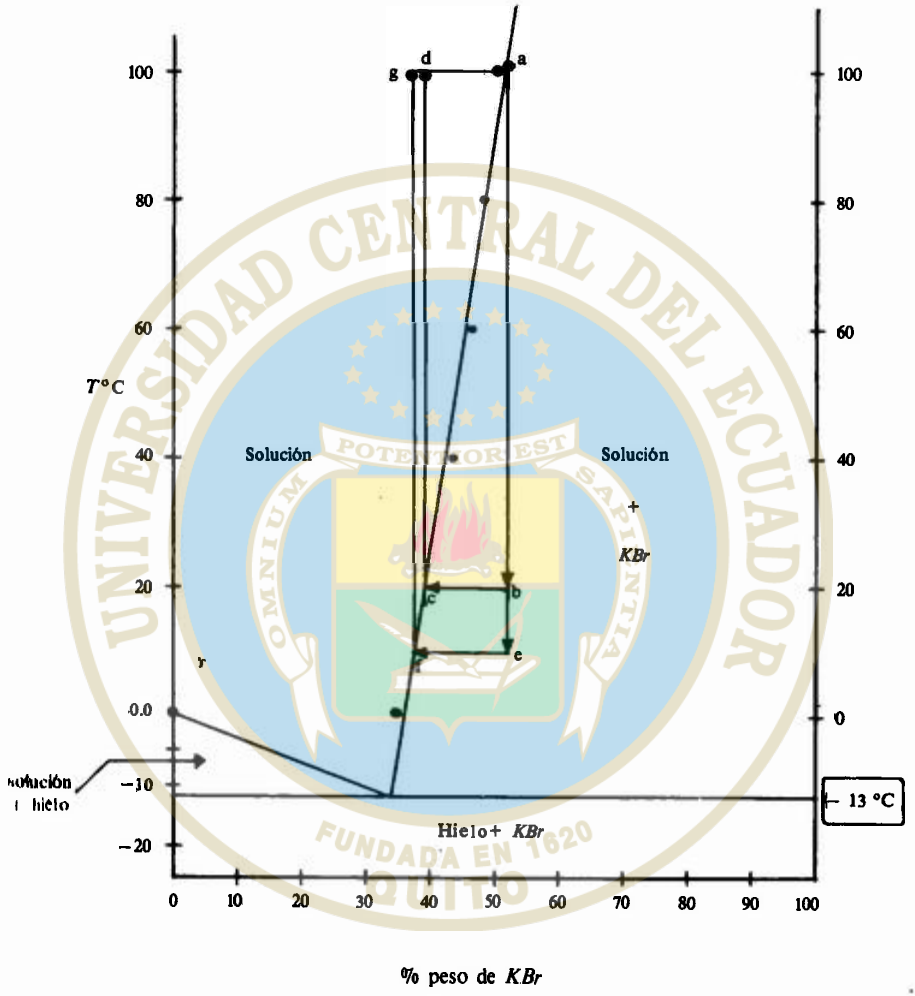
$$\text{g KBr} = (0.54)(1000) = 540$$

Entonces la masa total es 1000 + 540 = 1540 gramos. De aquí que el porcentaje en peso del KBr sea de 35.065.

Siguiendo el mismo procedimiento con cada una de las solubilidades del enunciado a distintas temperaturas se puede construir la tabla:

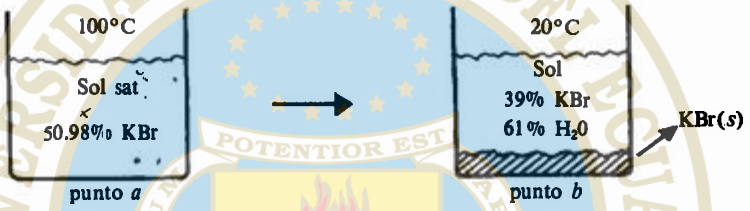
T°C	0	20	40	60	80	100
% peso KBr	35.065	39.0244	43.18	46.237	48.718	50.98

Los puntos de esta tabla se encuentran graficados en la figura. De ella puede obtenerse la temperatura eutéctica, que resulta ser -13°C.



4. El KBr se recristaliza a partir del agua saturando la solución a 100°C y luego enfriándola a 20°C, los cristales obtenidos se disuelven de nuevo en agua y la solución se evapora a 100°C hasta que se satura. El enfriamiento a 20°C produce una segunda cosecha de cristales. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de KBr puro después de las dos cristalizaciones? Use los datos del problema 15-3.

Para resolver este problema debemos emplear la gráfica construída para el problema 15-3. El sistema se encuentra inicialmente en el punto *a* mostrado en la gráfica; en este punto tenemos una solución saturada de KBr en agua a 100°C. De los datos del problema 15-3 sabemos que en este punto tenemos 1040 gramos de KBr en 1000 gramos de agua, es decir, tenemos 2040 gramos totales; el KBr presente, es según la tabla que calculamos en el problema 15-3, representa el 50.98% en peso. Si tomamos este sistema y lo enfriamos a 20°C, el nuevo estado del sistema queda representado por el punto *b* en la figura. En este punto el sistema es una solución de KBr en agua en equilibrio con KBr sólido. La composición de esta solución puede conocerse si trazamos una línea a temperatura constante desde el punto *b* hasta la línea de equilibrio solución - solución + KBr (punto *c* en la figura); en este punto el % en peso de KBr es de 39%. El proceso descrito puede ser esquematizado de la siguiente manera:



Para conocer la cantidad de KBr sólido que tenemos en el sistema colocado en punto *b* podemos hacer los siguientes cálculos: como el porcentaje en peso de KBr en la solución es de 39%, el resto, es decir el 61% es agua. Como tenemos 1000 gramos de agua entonces podemos averiguar la masa total de la solución como:

$$1000 \times \frac{100}{61} = 1639.3 \text{ g totales}$$

Como todo el sistema tiene un total de 2040 gramos, los gramos de KBr sólido que están presentes en el sistema en el punto *b* son:

$$2040 - 1639.34 = 400.66 \text{ gr KBr(s)}$$

Los cristales presentes en este sistema, pueden separarse de la solución filtrando. Estos cristales pueden ahora redisolverse en agua hasta formar una solución saturada; esto queda ejemplificado en el esquema:

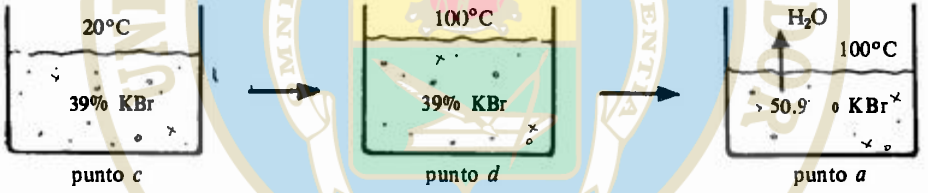
La solución saturada de KBr a 20°C está representada en la figura por el punto *c*. En este punto, como tenemos 400.66 gramos de KBr y esto representa el 39% en peso del sistema, entonces el número total de gramos del sistema es ahora:

$$400.66 \times \frac{100}{39} = 1027.33 \text{ gr totales}$$

La cantidad de agua que fué necesario agregar para disolver los 400.66 gramos de KBr fué entonces de:

$$1027.33 - 400.66 = 626.67 \text{ gr } H_2O$$

Si ahora calentamos ésta solución hasta 100°C nos desplazaremos en el diagrama a lo largo de la línea que une los puntos *c* y *d*; en este punto la solución se evapora hasta que nos queda una solución saturada a 100°C; esta solución saturada está representada en el diagrama por el punto *a*; este proceso queda esquematizado por



En el punto *a* sabemos que el 50.98% del peso es KBr y como tenemos 400.66 gramos de KBr, los gramos totales serán:

$$400.66 \times \frac{100}{50.98} = 785.916 \text{ gr totales}$$

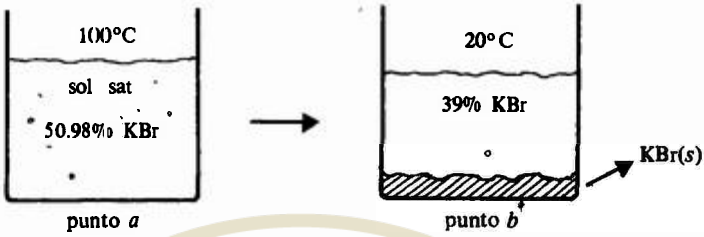
de donde los gramos de agua presentes ahora en *a* son:

$$785.916 - 400.66 = 385.256 \text{ gr } H_2O$$

y entonces la cantidad de agua evaporada en el proceso de *d* a *a* es de:

$$626.27 - 385.256 = 241.414 \text{ gr } H_2O$$

Si esta nueva solución (punto *a*) es enfriada a 20°C produciremos una nueva cosecha de cristales, es decir, el proceso:



produce que el sistema se encuentre de nuevo en el punto *b* pero ahora el número de gramos de la solución es de:

$$385.256 \times \frac{100}{61} = 631.567 \text{ g totales}$$

Como en el punto *a* la solución tenía 785.916 gramos totales y ahora la solución en equilibrio con el sólido tiene 631.567, el KBr sólido en el punto *b* es de:

$$785.916 - 631.567 = 154.349 \text{ gr KBr(s)}$$

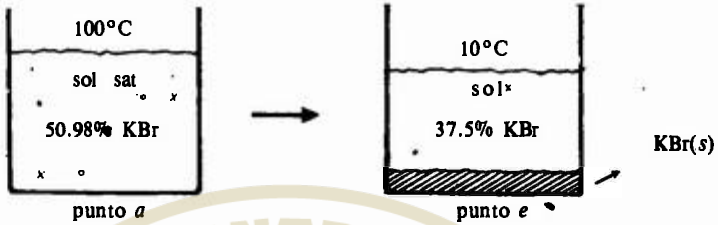
Considerando que al inicio teníamos 1040 gramos de KBr, podemos calcular el rendimiento después de las dos cristalizaciones como:

$$\frac{154.349 \times 100}{1040} = 14.84\%$$

15-5. Dos cosechas de cristales de KBr se obtienen de la siguiente manera: una solución saturada a 100°C se enfría a 10°C; luego de filtrar la primera cosecha, el líquido madre se evapora a 100°C hasta que se satura; por enfriamiento a 20°C se produce la segunda cosecha. ¿Qué fracción de KBr se recupera mediante éste método en las dos cosechas? (datos en el problema 15-3).

Al igual que para el problema 15-4, en este problema también utilizaremos la figura del problema 15-3. El sistema se encuentra inicialmente en el punto *a* de la figura; en este punto (ver problema 15-4) tenemos 1040 gramos de KBr en 1000 gra-

mos de agua. Si enfriamos ésta solución saturada de 100°C hasta 10°C desplazaremos al sistema hasta el punto *e* de la figura; este proceso puede esquematizarse por:



En este punto *e*, la composición de la solución puede conocerse al igual que se hizo en el problema 15-4: trazando una línea a temperatura constante, la intersección con la línea de equilibrio solución - solución + sólido nos indica que el porcentaje en peso de KBr en la solución es de 37.5. Esto implica que el porcentaje de agua es de 62.5 y, como los gramos totales de agua son 1000, los gramos totales en la solución serán:

$$1000 \times \frac{100}{62.5} = 1600 \text{ g totales}$$

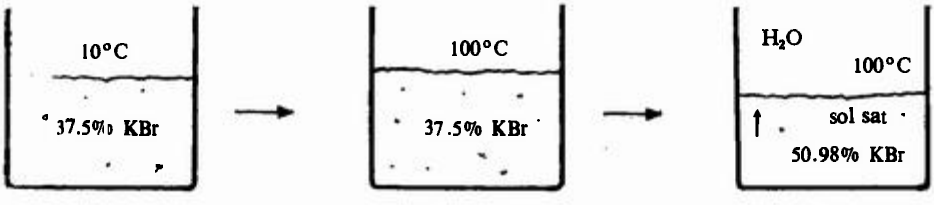
De aquí que los gramos de KBr en la solución sean:

$$1600 - 1000 = 600 \text{ g KBr en solución}$$

y entonces los gramos de KBr sólido presentes en *e* son:

$$2040 - 1600 = 440 \text{ g KBr sólido}$$

Si filtramos este sistema obtenemos la primera cosecha de cristales. El líquido madre, resultado de esta filtración es el punto *f* en la figura, es decir una solución saturada de KBr en agua a 10°C; si calentamos hasta 100°C y luego evaporamos habremos llevado al sistema del punto *f* al *g* (calentamiento) y de *g* hasta *a* (evaporación); esto queda esquematizado por:



El nuevo sistema en el punto *a* tiene 50.98% en peso de KBr; como este sistema tiene 600 gramos de KBr, los gramos totales del sistema son ahora:

$$600 \times \frac{100}{50.98} = 1176.93 \text{ g totales}$$

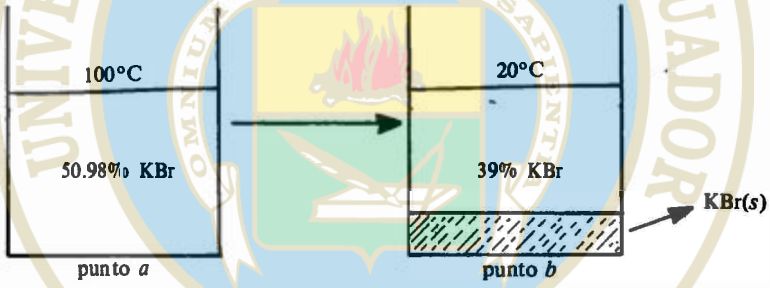
de donde, los gramos de agua en *a* son:

$$1176.93 - 600 = 576.93 \text{ g } H_2O$$

Esto implica que el agua evaporada es:

$$1000 - 576.93 = 423.07 \text{ y } H_2O$$

Si ahora enfriamos hasta 20°C, llevaremos el sistema hasta el punto *b* de la figura; este proceso se representa por:



En el punto *b* tenemos un sistema que consiste en una solución en equilibrio con un sólido. La solución en este punto *b* tiene un porcentaje de agua de 61% (39% de KBr) y entonces los gramos totales de la solución en el sistema *b* son:

$$576.93 \times \frac{100}{61} = 945.786 \text{ g totales}$$

de donde los gramos de KBr sólido serán:

$$1176.93 - 945.786 = 231.1432 \text{ g KBr(s)}$$

Si sumamos los gramos de esta segunda cosecha de cristales con los obtenidos en la primera tendremos:

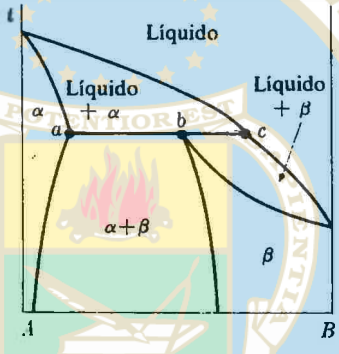
$$440 + 231.1432 = 671.143 \text{ gr KBr(s)}$$

la cual, recordando que inicialmente teníamos 1040 gramos de KBr, representa un rendimieto de:

$$\frac{671.143 \times 100}{1040} = 64.53\%$$

15-6. ¿Cuáles son los grados de libertad en cada una de las regiones del diagrama en la figura 15-18?. No olvide que la presión permanece constante. ¿Cuáles son los grados de libertad de la línea *abc*?.

La figura 15-18 del texto es:



La relación entre el número de grados de libertad, el número de componentes y el número de fases de un sistema está dada por la ecuación (12-26) del texto, conocida como la Regla de las Fases:

$$F = C - P + 2 \qquad \text{(XV-5)}$$

Como la presión permanece constante, (XV-5) se modifica, para este caso, a:

$$F - C - P + 2 - 1 = C - P + 1 \qquad \text{(XV-6)}$$

Como el sistema tiene dos componentes (α y β), entonces (XV-6) queda como:

$$F = 2 - P + 1 = 3 - P$$

$$F = 3 - P \qquad \text{(XV-7)}$$

Con la ecuación (XV-7) podemos calcular el número de grados de libertad en cada una de las regiones del diagrama:

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

En la región α, el número de fases P es de 1, de donde, usando (XV-7) el número de grados de libertad es:

$$F = 3 - 1 = 2$$

Siguiendo el mismo procedimiento para todas las regiones encontramos:

En la región β el número de fases $P = 1$ y entonces $F = 2$
En la región L el número de fases $P = 1$ y $F = 2$
En la región $(L + \alpha)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$
En la región $(L + \beta)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$
En la región $(\alpha + \beta)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$
Finalmente en la línea *abc* están presentes tres fases, de donde empleando (XV-7)

$$P = 3 \Rightarrow F = 0$$

15-7. La figura 15-16 muestra el equilibrio entre soluciones líquidas y sólidas en el sistema cobre-níquel. Si suponemos que, tanto las soluciones líquidas como sólidas son ideales, entonces las condiciones de equilibrio conducen a dos ecuaciones de la forma de la ecuación (15-8); una se aplica al cobre, la otra al niquel. Si las invertimos se transforman en:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{Cu}} [1 + (R/\Delta S_{Cu}) \ln(x'_{Cu}/x_{Cu})]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{Ni}} [1 + (R/\Delta S_{Ni}) \ln(x'_{Ni}/x_{Ni})]$$

donde x' es la fracción molar en la solución sólida y x, en la líquida. Además tenemos las relaciones $x'_{Cu} + x'_{Ni} = 1$ y $x_{Cu} + x_{Ni} = 1$. Hay cuatro ecuaciones con cinco variables, T, x'_{Cu}, x'_{Ni}, x_{Cu}, x_{Ni}. Supongamos que $x_{Cu} = 0.1$; calcular los valores para el resto de las variables. $T_{Cu} = 1356.2°K$, $T_{Ni} = 1728°K$; supóngase que $S_{Cu} = S_{Ni} = 2.35$ u.e. (Sugerencia: use el valor de x_{Cu} en las dos primeras ecuaciones; luego elimine T entre ellas. Por ensayo y error resuelva la ecuación resultante para x'_{Cu} ó x'_{Ni}. Luego puede calcularse fácilmente T. La repetición de este procedimiento para otros valores de x_{Cu} daría el diagrama total).

Si suponemos que $x_{Cu} = 0.1$, entonces $x_{Ni} = 0.9$; sustituyendo en las dos ecuaciones del enunciado encontramos

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{1356.2°K}\left[1 + \left(1.987 \frac{cal}{mol°K}/2{\cdot}35 \frac{cal}{mol°K}\right) \ln(x'_{Cu}/0.1)\right]$$

$$\frac{1}{T} = 0.00074[1 + 0.84553 \ln(x'_{Cu}/0.1)] \qquad \text{(XV-8)}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{1356.2°K}\left[1 + \left(1.987 \frac{cal}{mol°K}/2.35 \frac{cal}{mol°K}\right) \ln(x'_{Ni}/0.9)\right]$$

$$\frac{1}{T} = 0.00058[1 + 84553 \ln(x'_{Ni}/0.9)] \qquad \text{(XV-9)}$$

Si igualamos (XV-8) con (XV-9) obtenemos:

$$0.00074[1 + 0.84553 \ln(x'_{Cu}/0.1)] = 0.00058[1 + 0.84553 \ln(x'_{Ni}/0.9)$$

$$0.00074 + 0.00062 \ln(x'_{Cu}/0.1) = 0.00058 + 0.00049 \ln(x'_{Ni}/0.9) \qquad \text{(XV-10)}$$

La ecuación (XV-10) puede resolverse por ensayo y error de la siguiente manera: suponemos un valor de x'_{Cu}, lo cual fija de inmediato el valor de $x'_{Ni} = 1 - x'_{Cu}$. Sustituyendo x'_{Cu} en (XV-10) podemos obtener un valor para x'_{Ni}; si el valor de x'_{Ni} obtenido así es igual al calculado como $1 - x'_{Cu}$, entonces hemos encontrado la pareja (x'_{Cu}, x'_{Ni}) que cumple con (XV-10); si por el contrario el valor de x'_{Ni} calculado no coincide con $1 - x'_{Cu}$ entonces debemos reiniciar el proceso suponiendo otro valor para x'_{Cu}. Por ejemplo: si suponemos un valor para $x'_{Cu} = 0.05$, sustituimos ése valor en (XV-10) y despejamos x'_{Ni} encontramos:

$$\ln \frac{x'_{Ni}}{0.9} = \left[0.00062 \ln \frac{0.05}{0.1} + 0.00016\right]/0.00049$$

$$x'_{Ni} = 0.52$$

El valor de $x'_{Ni} = 0.52$ no coincide con $x'_{Ni} = 1 - 0.05 = 0.95$; entonces debemos suponer otro valor para x'_{Cu}. Suponiendo ahora $x'_{Cu} = 0.07$ y siguiendo el mismo procedimiento obtenemos

$$\ln \frac{x'_{Ni}}{0.9} = \left[0.00062 \ln \frac{0.0}{0.1} + 0.00016\right]/0.00049$$

$$x_{Ni} = 0.79 \neq 1 - .07 = 0.93$$

Con $x'_{Cu} = 0.079$ encontramos

$$x'_{Ni} = 0.925 \cong 1 - 0.079 = 0.921$$

Entonces tenemos que en el equilibrio las fracciones mol toman los valores:

$$x_{Cu} = 0.1 \qquad x_{Ni} = 0.9$$

$$x'_{Cu} = 0.079 \qquad x'_{Ni} = 0.921$$

La repetición del procedimiento seguido para otros valores de x'_{Cu} proporcionaría los conjuntos de valores de fracciones mol necesarios para construir la figura 15-16.

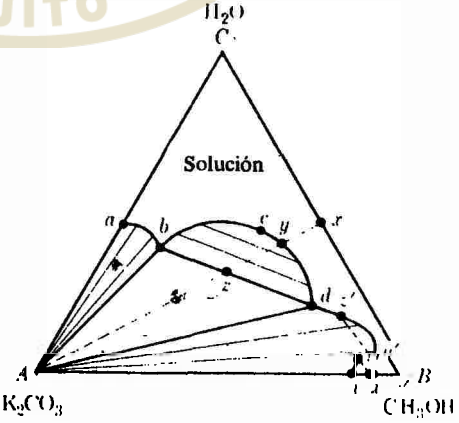
Para calcular el valor de T podemos usar (XV-8) y obtener:

$$\frac{1}{T} = o.00074[1 + 0.84553 \ln(0.079/0.1)]$$

$$T = 1687.73°K$$

15-8. ¿Cuáles son los grados de libertad en cada región de la figura 15-30?.

La figura 15-30 del texto es:



Como la presión y la temperatura permanecen constantes, la ecuación (XV-5) toma la forma:

$$F = C - P + 2 - 2 = C - P$$

Y como el número de componentes es tres, entonces:

$$F = 3 - P \qquad \text{(XV-11)}$$

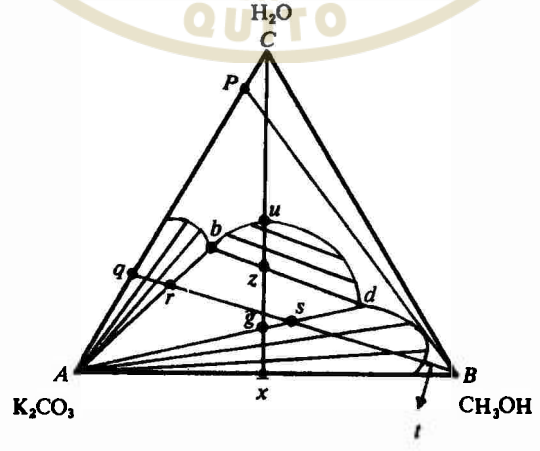
Aplicando (XV-11) a cada región de este diagrama tenemos:

En la región *Aab* $P = 2$ (K_2CO_3 + solución rica en agua) → $F = 1$
En la región *bcdz* $P = 2$ (2 líquidos conjugados) → $F = 1$
En la región *Ade* $P = 2$ (K_2CO_3 + solución rica en alcohol) → $F = 1$
En la región *Abd* $P = 3$ (K_2Co_3 + 2 líquidos conjugados) → $F = 0$
En la región *aCBe* $P = 1$ (solución) → $F = 2$

15-9. a) Empleando la figura 15-30, ¿qué cambios se observan si se añade agua a un sistema que contiene 50% de K_2CO_3 y 50% de CH_3OH?.
b) ¿Qué se observa si se añade CH_3OH a un sistema que contiene 90% de agua y 10% de K_2CO_3?. (ó 30% de agua y 70% de K_2CO_3?).

---

a) Empleando la figura 15-30 del texto, el punto inicial en el cual se encuentra el sistema (50% K_2CO_3 y 50% de CH_3OH) es el punto *x* señalado en la figura:



Si añadimos agua a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea *xyzuC*. El punto *x* es una solución saturada de K_2CO_3 en CH_3OH; la adición de agua provoca que el K_2CO_3 precipite; esto ocurre desde el punto *x* hasta *y*, punto en el cual el K_2CO_3 se disuelve; de *y* a *z* el sistema es invariante ($F = 0$); en *z* aparecen 2 capas líquidas *b* y *d*; en *z* coexisten los líquidos *b* y *d* y K_2CO_3 sólido; mayor adición de agua lleva al sistema al punto *u* donde desaparecen las capas líquidas y queda una sola fase (solución).

b) Un sistema que contiene 90% de agua y 10% de K_2CO_3 está representado en la figura por el punto *p*. Si añadimos CH_3OH a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea *pB*. A lo largo de esta línea el sistema varía su composición pero siempre está presente una sóla fase (solución), de tal manera que la adición de CH_3OH a nuestro sistema original no ocasiona ningún cambio en el número de fases del sistema.

Un sistema que contiene 30% de H_2O y 70% de K_2CO_3 queda representado por el punto *q*. Este punto representa una solución saturada de K_2CO_3 en agua. Si añadimos CH_3OH a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea *qrstB*; la adición de CH_3OH provoca que el K_2CO_3 precipite; esto ocurre desde *q* hasta *r*, punto en el cual el K_2CO_3 se disuelve; desde el punto *r* hasta *s* el sistema es invariante ($F = 0$). En *s*, si agragamos más CH_3OH vuelve a precipitar el K_2CO_3, para redisolverse en el punto *t*, en donde, agregando más CH_3OH tendremos al sistema con una sóla fase (solución).

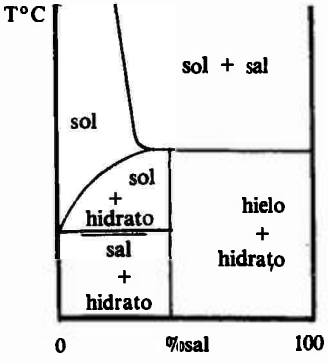
---

10. a) ¿Cuáles son los grados de libertad en cada una de las regiones de la figura 15-15 (a)?.

b) Describa los cambios que se producen si evaporamos isotérmicamente una solución no saturada de Na_2SO_4 a 25°C; a 35°C.

---

a) La figura 15-15 (a) del texto es:



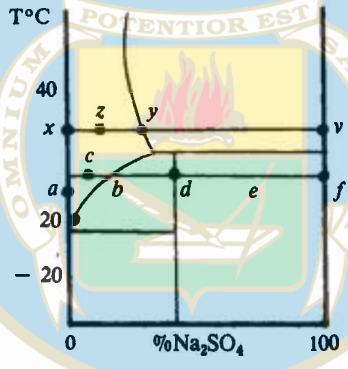
Considerando que la presión es constante y que el número de componentes es de dos, la ecuación (XV-5) toma la forma:

$$F = 3 - P$$

Aplicando esta ecuación a cada una de las regiones de la figura encontramos:

En la región *sol* $P = 1$, $F = 2$
En la región *sol* + *sal* $P = 2$, $F = 1$
En la región *sol* + *hidrato* $P = 2$, $F = 1$
En la región *hielo* + *hidrato* $P = 2$, $F = 1$
En la región *sol* + *hidrato* $P = 2$, $F = 1$
A las temperaturas eutécticas y de transición, $P = 3$, $F = 0$

b) La figura 15-15 (a) del texto es la siguiente:

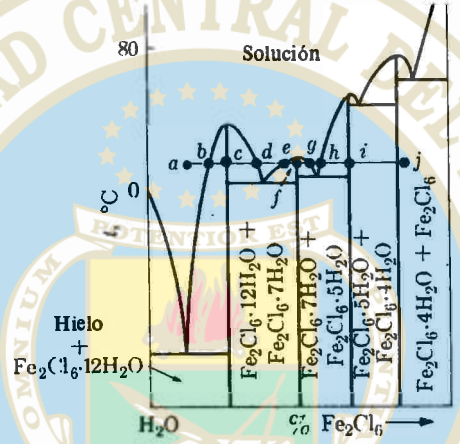


Una solución no saturada de Na_2SO_4 a 25°C sólo puede encontrarse en algún punto a lo largo de la línea *ab*; para cualquier punto a lo largo de ésta línea, digamos el punto *c*, si evaporamos isotérmicamente nos desplazaremos a lo largo de la línea *cbde*. Al evaporar, el sistema que se encuentra en *c*, llegará al punto *b* en el cual cristalizará el decahidrato de Na_2SO_4; es decir en este punto coinciden dos fases: solución + $Na_2SO_4.10H_2O$. Si continuamos evaporando llegaremos al punto *d* en el cual aparecerá Na_2SO_4; en este punto *d*, coexisten tres fases, Na_2SO_4, $Na_2SO_4.10H_2O$ y solución. A partir de este punto, si continuamos evaporando tendremos un sistema donde coexistan los sólidos Na_2SO_4 y $Na_2SO_4.10H_2O$ y, eventualmente llegaríamos a tener Na_2SO_4 sólido puro en *f*.

Si nuestra solución no saturada se encuentra inicialmente a 35°C, el sistema se encontrará en algún punto sobre la línea *xy*. Si suponemos que está en el punto *z*, la evaporación isotérmica nos desplazará al punto *y* donde cristaliza el Na_2SO_4; en este punto *y* coexisten Na_2SO_4 y solución; si continuamos evaporando el sistema seguirá aumentando su concentración de Na_2SO_4 a lo largo de la línea *yv*.

11. Describa los cambios que se originan si se evapora isotérmicamente el agua a lo largo de la línea *aj* según el sistema de la figura 15-12.

La figura 15-12 del texto es:



Si nuestro sistema se encuentra inicialmente en el punto *a*, y evaporamos isotérmicamente, llegaremos al punto *b*, en el cual coexisten dos fases: solución y el sólido $Fe_2Cl_6.12H_2O$; un punto en la línea *bc* es un sistema de dos fases: solución de composición *b* y sólido $Fe_2Cl_6.12H_2O$; en cambio un punto sobre la línea *cd* es un sistema de dos fases: solución de composición *d* y sólido $Fe_2Cl_6.12H_2O$. En el punto *d* el sólido se disuelve y en los puntos entre *d* y *e* tenemos presente sólo una fase: solución. En *e* aparece el sólido $Fe_2Cl_6.7H_2O$ en equilibrio con la solución. Puntos entre *e* y *f* son sistemas de dos fases: sólido $Fe_2Cl_6.7H_2O$ y solución de composición *e*; en cambio entre *f* y *g* la solución presente tiene composición *g*; al llegar a *g* el sólido $Fe_2Cl_6.7H_2O$ se disuelve y el sistema tiene de nuevo una única fase. Si continuamos evaporando, al llegar al punto *h* aparece el sólido $Fe_2Cl_6.5H_2O$; los sistemas que se encuentren en la línea *hi* tienen una solución de composición *h* y al sólido $Fe_2Cl_6.5H_2O$. En el punto *i* desaparece la solución y aparece el sólido $Fe_2Cl_6.4H_2O$; a lo largo de la línea *ij* coexisten los sólidos $Fe_2Cl_6.4H_2O$ y $Fe_2Cl_6.5H_2O$. Finalmente, al llegar al punto *j* desaparece el sólido pentahidratado y aparece el Fe_2Cl_6 en coexistencia con el sólido tetrahidratado.

XVI

Equilibrio en sistemas no ideales

16-1. El valor aparente de K_f en soluciones de varias concentraciones de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) es:

m	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
K_f	1.88	1.9	1.96	2.06	2.17	2.3

a) Calcular la actividad del agua en cada solución.
b) Calcular el coeficiente de actividad del agua en cada solución.
c) Representar los valores de a y γ contra la fracción molar del agua en la solución.
d) Calcular la actividad y el coeficiente de actividad de la sacarosa en una solución 1 molal.

---

a) Para el solvente la actividad se calcula con la expresión (16-12) del texto, que indica:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \qquad \text{(XVI-1)}$$

donde como $\theta_f = K_f m = T_o - T$, entonces $T = T_o - K_f m$ y (XVI-1) cambia a:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_o - K_f m}\right) \qquad \text{(XVI-2)}$$

Usando (XVI-2) y la tabla del enunciado podemos calcular la actividad del agua en cada solución. Para la primera solución:

$$\ln a = \frac{1436.3 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/°K mol}}\left(\frac{1}{273.15°\text{K}} - \frac{1}{273.15 - (1.88)0.1°\text{K}}\right)$$

$$a = 0.99817 \quad (m = 0.1)$$

De igual forma, para las demás soluciones obtenemos:

$$\ln a = \frac{1436.3}{1.987}\left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{273.15 - (1.9)0.2}\right)$$

$$a = 0.99632 \ (m = 0.2)$$

$$a = 0.99051 \ (m = 0.5)$$

$$a = 0.98009 \ (m = 1.0)$$

$$a = 0.96858 \ (m = 1.5)$$

$$a = 0.95568 \ (m = 2.0)$$

b) El coeficiente de actividad del agua está dado por la ecuación (16-8) del texto:

$$\gamma = \frac{a}{x}$$

donde x, la fracción mol del solvente, puede calcularse con la ecuación (13-17) del texto:

$$x = \frac{1}{1 + (Mm/1000)}$$

Usando los resultados del inciso (a) y las molaridades de la tabla en el enunciado, tenemos para cada solución:

$$m = 0.1 \qquad x = \frac{1}{1 + 18(0.1)/1000} = 0.998203$$

$$\gamma = \frac{0.99817}{0.998203} \qquad \gamma = 0.99996$$

$$m = 0.2 \qquad x = \frac{1}{1 + 18(0.2)/1000} = 0.99641$$

$$\gamma = \frac{0.99632}{0.99641} \qquad \gamma = 0.9999$$

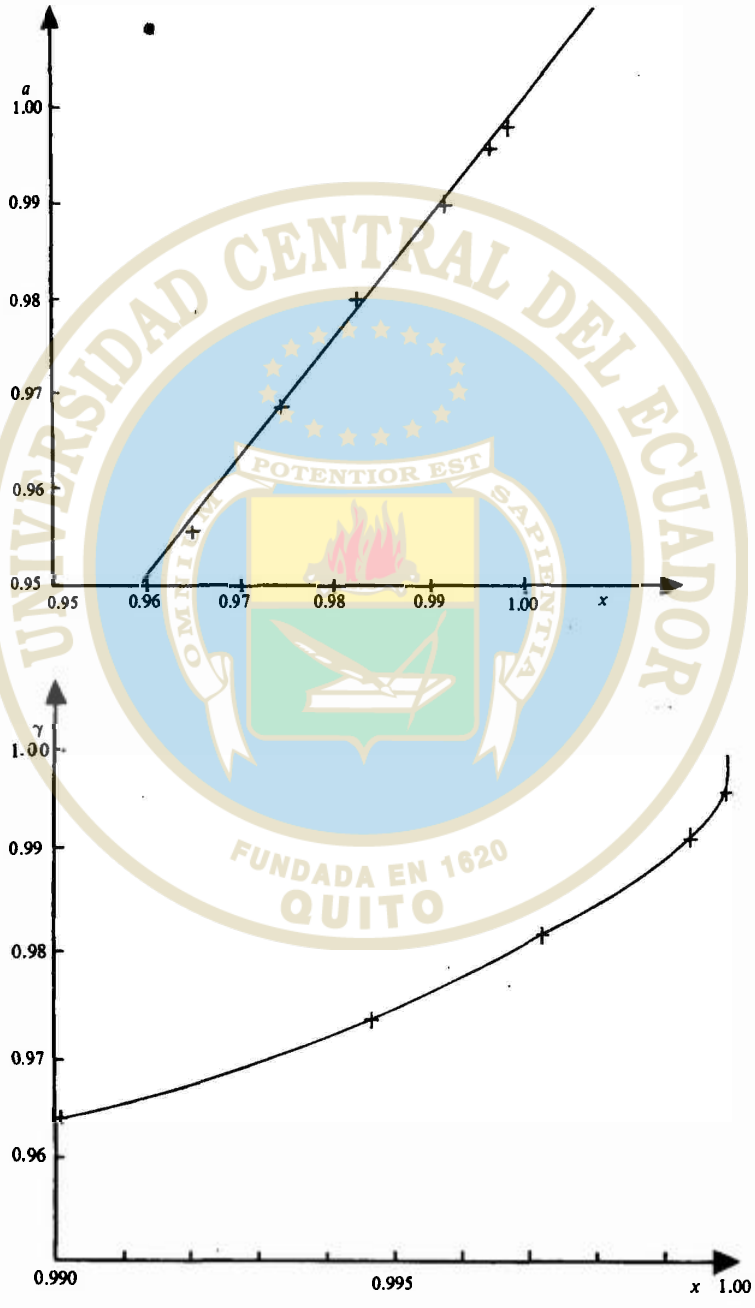
$$m = 0.5 \qquad x = 0.99108 \qquad \gamma = 0.99942$$

$$m = 1.0 \qquad x = 0.98231 \qquad \gamma = 0.99774$$

$$m = 1.5 \qquad x = 0.9737 \qquad \gamma = 0.99474$$

$$m = 2.0 \qquad x = 0.96525 \qquad \gamma = 0.99008$$

c) La gráfica de a v.s. fracción molar, y la gráfica de γ v.s. la fracción molar se encuentran a continuación:



d) Para calcular γ_2 podemos emplear la ecuación (16-26) del texto:

$$\ln\gamma_2 = -j- \int_0^m (j/m)\, dm \qquad \text{(XVI-3)}$$

donde j, el coeficiente osmótico es, por (16-25) igual a:

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_f m} \qquad \text{(XVI-4)}$$

Como deseamos calcular γ_2 de una solución 1 molal, (XVI-3) es:

$$\ln\gamma_2 = -j- \int_0^1 (j/m)\, dm$$

donde la integral indicada es el área bajo la curva (j/m) v.s.m. Usando los datos de la tabla del enunciado y que K_f(agua) = 1.86, podemos evaluar j empleando (XVI-4):

$$m = 0.1 \quad j = 1 - \frac{1.88(0.1)}{1.86(0.1)} = 0.010752$$

$$m = 0.2 \quad j = 1 - \frac{1.90(0.2)}{1.86(0.2)} = -0.021505$$

$$m = 0.5 \quad j = -0.053763$$

$$m = 1.0 \quad j = -0.107526$$

Estos valores de j son una medida de la desviación de las soluciones respecto del comportamiento ideal. Calculando, ahora, los cocientes j/m, podemos construir la tabla:

j/m	−0.107526	−0.107526	−0.107526	−0.107526
m	0.1	0.2	0.5	1.0

El área bajo la curva j/m v.x. $m$es, observando la tabla, el área de un rectángulo de base 1 v altura -0.107526, es decir:

$$\text{área} = -0.107526$$

El signo negativo sólo significa que hemos calculado un área que está por debajo del eje de las abcisas. De esta forma, la integral en (XVI-3) es:

$$-\int_0^1 (j/m)\, dm = 0.107526$$

y como j = -0.0107526 en m = 1, la ecuación (XVI-3) es:

$$\ln\gamma_2 = -(-0.107526) + 0.107526$$

de donde

$$\ln\gamma_2 = 0.215052 \qquad \gamma_2 = 1.24$$

Finalmente, como $a_2 = \gamma_2 m$, tendremos que la actividad para una solución 1 molal de sacarosa es:

$$a = 1.24$$

16-2. La constante de la ley de Henry para cloroformo en acetona a 35.17°C es 6.64×10^{-3} si la presión de vapor está dada en milímetros y la concentración del cloroformo en fracción molar. La presión parcial del cloroformo para varias fracciones molares es:

x_{CHCl_3}	0.059	0.123	0.185
p_{CHCl_3} mm	9.2	20.4	31.9

Si $a = \gamma x$ y $\gamma \to 1$, cuando $x \to 0$, calcular los valores de a y γ para cloroformo en las tres soluciones.

Para calcular la actividad del cloroformo en acetona de estas tres soluciones, podemos emplear (16-21):

$$p_j = K'_j a_j \qquad \text{(XVI-5)}$$

donde K'_j es una constante de Henry modificada y p_j es la presión parcial del componente j. La constante de Henry K'_j puede obtenerse si en la expresión (XVI-5) del texto empleamos $a = \gamma x$; con ello

$$p_j = K'_j a_j = K'_j \gamma_j x_j$$

de donde:

$$p_j/x_j = K'_j \gamma_j \qquad \text{(XVI-6)}$$

Los valores de p_j/x_j pueden representarse contra x_j, y si la curva obtenida se extrapola a $x_j = 0$, el valor extrapolado de p_j/x_j es K'_j. Esto ocurre porque cuando $x_j \to 0$, $\gamma_j \to 1$, y entonces (XVI-6) es:

$$(p_j/x_j)_{x_j \to 0} = K'_j$$

Con los datos del enunciado, podemos construir la tabla:

p_j/x_j	155.9322	165.8536	172.4324
x_j	0.059	0.123	0.185

Utilizando el procedimiento de mínimos cuadrados (esbozado en el problema 5-9), podemos ajustar una recta a nuestros valores. Por lo señalado arriba, el valor de K_j' será la ordenada al origen de la recta (expresión (V-25)). La recta ajustada es:

$$p_j/x_j = 131.0833\, x_j + 148.7035$$

de donde

$$K_j' = 148.7035$$

Usando ahora (XVI-5) y el hecho de que $\gamma_j = a_j/x_j$ obtendremos para las tres soluciones de cloroformo en acetona:

Solución 1 $\quad a_j = \dfrac{p_j}{K_j'} = \dfrac{9.2}{148.7035} \quad a_{CHCl_3} = 0.0618 \quad \gamma = \dfrac{a}{x} = 1.048$

Solución 2 $\quad a_j = \dfrac{20.4}{148.7035} = 0.13718 \quad \gamma = 1.1153$

Solución 3 $\quad a_j = \dfrac{31.9}{148.7035} = 0.21452 \quad \gamma = 1.1595$

16-3. A las mismas concentraciones del problema 16-2 las presiones parciales de la acetona son 323.2, 299.3 y 275.4 mm, respectivamente. La presión de la acetona pura es 344.5 mm. Calcular las actividades de la acetona y los coeficientes de actividad de esas tres soluciones; $a = \gamma x$; $\gamma \to 1$, cuando $x \to 1$.

Utilizando los datos de fracción mol de cloroformo del enunciado del problema 16-2, podemos construir la tabla:

$p_{acetona}$	323.2	299.3	275.4	344.5
$x_{acetona}$	$1 - 0.059 = 0.941$	0.877	0.815	1.0

Como puede verse de esta tabla, las fracciones mol de acetona en las tres soluciones están cerca de 1. Como cuando $x \to 1$, $\gamma \to 1$, usando que $x = a/\gamma$, vemos

que $x \to a$. Si empleamos este resultado en la ecuación de Raoult (13-1) encontramos:

$$p = xp^o \qquad p = ap^o$$

de donde la actividad puede expresarse en este caso ($x \to 1$) como:

$$a = p/p^o \tag{XVI-7}$$

Empleando en (XVI-7) los datos de la tabla encontramos que los valores de la actividad de la acetona en las tres soluciones son:

$$\text{Solución 1} \quad a = \frac{323.2}{344.5} = 0.93817$$

$$\text{Solución 2} \quad a = \frac{299.3}{344.5} = 0.86879$$

$$\text{Solución 3} \quad a = 0.79942$$

Usando ahora que $\gamma = a/x$, los coeficientes de actividad serán:

$$\text{Solución 1} \quad \gamma = \frac{0.93817}{0.941} = 0.9969$$

$$\text{Solución 2} \quad \gamma = \frac{0.86879}{0.877} = 0.9906$$

$$\text{Solución 3} \quad \gamma = 0.9808$$

No 4. Una solución líquida binaria regular está definida por la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2$$

donde w es una constante.

a) ¿Cuál es el significado de la función μ_i^o?

b) Expresar $ln\gamma_i$ en función de w; γ_i es el coeficiente de actividad racional.

c) A 25°C, $w = 77.5$ cal/mol para mezclas de benceno y tetracloruro de carbono. Calcular γ para el CCl_4 en soluciones con $x_{CCl_4} = 0$; 0.25; 0.75 y 1.0.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

a) Utilizando la expresión del enunciado, cuando $x_i = 1$, encontramos:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln 1 + w(0)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ$$

de donde μ_i° es el potencial químico del componente i puro.

b) En el sistema racional $ln\gamma_i$ está dado por la ecuación (16-9) del texto:

$$RT \ln\gamma_i = \mu_i - \mu_i(id) \qquad \text{(XVI-8)}$$

Sustituyendo en (XVI-8) la ecuación del enunciado para μ_i y la fórmula para $\mu_i(id)$ ecuación (16-6) del texto, obtenemos:

$$RT \ln\gamma_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2 - \mu_i^\circ - RT \ln x_i$$

$$RT \ln\gamma_i = w(1 - x_i)^2 \qquad \text{(XVI-9)}$$

que expresa la dependencia de $ln\gamma_i$ con la constante w.

c) Despejando $ln\gamma_i$ de (XVI-9) tenemos:

$$\ln\gamma_i = \frac{w}{RT}(1 - x_i)^2$$

de donde, para las soluciones indicadas en el enunciado, el coeficiente de actividad es:

x_{CCl_4}	0	0.25	0.5	0.75	1.0
γ	1.13982	1.0764	1.0332	1.0082	1.0

16-5. El descenso en la temperatura de congelación de soluciones de NaCl es:

m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
θ°C	0.003676	0.007322	0.01817	0.03606	0.07144	0.1758	0.3470

a) Calcular el valor de j para cada una de estas soluciones.

b) Representar j/m contra m y evaluar $-\log_{10}\gamma_\pm$ para cada solución. K_f = 1.858 grad. kg. mol^{-1}. Según la ley límite de Deybe-Hückel se puede demostrar que $\int_0^{0.001} (j/m)dm = 0.0226$ (G.Scatchard y S.S.Prentice, Journal of Amer. Soc; 55,4355 (1933)).

a) El coeficiente osmótico para soluciones electrolíticas, como las que tenemos en este problema, queda definido por la expresión (16-55) del texto de Castellan:

$$\theta = \nu K_f m(1 - j)$$

de donde:

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_f m \nu} \qquad \text{(XVI-10)}$$

En la solución el NaCl se disociará según la ecuación química:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

de donde el número de iones producidoν por la disociación de 1 mol de NaCl es de 2. Usando los datos de la tabla del enunciado en la expresión (XV-10), el valor de K_f y $\nu = 2$, encontramos que cuando $m = 0.001$, j toma el valor:

$$j = 1 - \frac{.003676}{(1.858)(2)(0.001)} = 0.010764$$

Siguiendo el mismo procedimiento con las demás soluciones obtenemos la tabla:

m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
j	0.010764	0.0148	0.02206	0.0296	0.03875	0.05382	0.0662

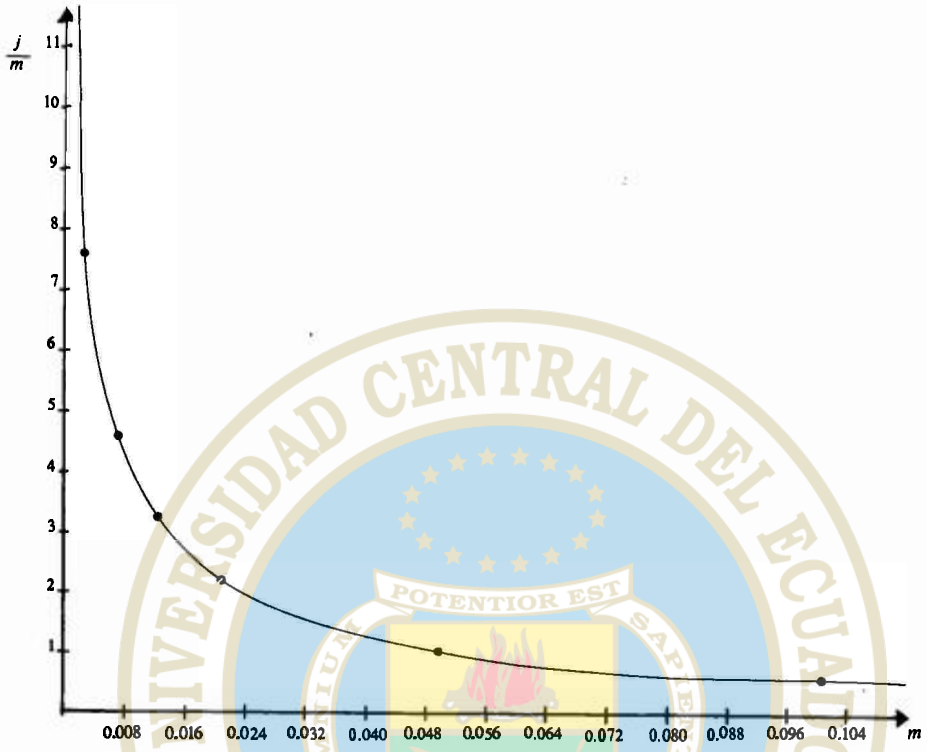
b) El $ln\gamma_\pm$ está dado por la expresión (16-56) como:

$$\ln\gamma_\pm = -j - \int_0^m (j/m)\, dm \qquad \text{(XVI-11)}$$

Usando los valores de j calculados en el inciso (a), podemos construir la tabla:

j/m	10.764	7.4004	4.4132	2.9601	1.9375	1.0764	0.662
m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1

La figura de la página siguiente muestra la gráfica de j/m v.s. m:



Para la primera solución ($m = 0.001$), utilizando la ecuación (XVI-11) tenemos que:

$$\ln\gamma_{\pm} = -0.010764 - \int_0^{0.001} j/m \, dm$$

que por la ley límite de Deybe-Hückel es:

$$\ln\gamma_{\pm} = -0.010764 - 0.0226$$

$$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.01448 \quad (m = 0.001)$$

Para la segunda solución ($m = 0.002$), (XVI-11) indica que:

$$\ln\gamma_{\pm} = -0.0148 - \int_0^{0.002} j/m \, dm$$

$$\ln\gamma_{\pm} = -0.0148 - \left[\int_0^{0.001} j/m \, dm + \int_{0.001}^{0.002} j/m \, dm\right] \qquad \text{(XVI-12)}$$

donde por la ley límite de Deybe-Hückel la primera integral es 0.0226. La segunda integral es el área bajo la curva en la figura entre $m = 0.001$ y $m = 0.002$. Esta in-

tegral puede hacerse numéricamente utilizando la Regla del Trapecio, que fué descrita en el problema 9-19 (fórmula (IX-22). Usando, entonces, (IX-22) y los valores de la tabla, la segunda integral en (XVI-12) toma el valor:

$$\int_{0.001}^{0.002} j/m\ dm = \left[\frac{0.002 - 0.001}{2}\right](7.4004 + 10.764) = 0.0090822$$

de donde:

$$\ln\gamma_{\pm} = -0.0148 - 0.0226 - 0.0090822$$

$$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.02018 \ (m = 0.002)$$

Para las demás soluciones podemos seguir el mismo procedimiento. Usando la Regla del Trapecio para evaluar las integrales que necesitamos, obtenemos la tabla:

	$b = 0.005$	$b = 0.01$	$b = 0.02$	$b = 0.05$	$b = 0.1$
	$a = 0.002$	$a = 0.005$	$a = 0.01$	$a = 0.02$	$a = 0.05$
$\int_a^b (j/m)\ dm$	0.01772	0.01843	0.02448	0.04521	0.04346

Usando estos valores en la fórmula (XVI-11), encontramos para cada solución:

$m = 0.005$	$\ln\gamma_{\pm} = -0.05374$	$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.03103$
$m = 0.01$	$\ln\gamma_{\pm} = -0.09743$	$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.04231$
$m = 0.02$	$\ln\gamma_{\pm} = -0.13107$	$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.05692$
$m = 0.05$	$\ln\gamma_{\pm} = -0.19135$	$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.08310$
$m = 0.1$	$\ln\gamma_{\pm} = -0.20198$	$-\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.10735$

16-6. A partir de los datos de la tabla 16-1, calcular la actividad del electrólito y la actividad media de los iones en soluciones 0.1 *m* de:

a) KCl
B) H_2SO_4
c) $CuSO_4$
d) $La(NO_3)_3$
e) $In_2(SO_4)_3$

La actividad media de los iones $a_{\pm}$ está definida por la fórmula (16-43) del texto

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}\ m_{\pm} \qquad \text{(XVI-13)}$$

donde $\gamma_\pm$ es el coeficiente de la actividad iónica media y $m\gamma_\pm$ es la molalidad iónica media. En la tabla 16-1 se encuentran, a distintas molalidades, los valores de $\gamma_\pm$ para varios electrólitos fuertes. Por otra parte, $m\gamma_\pm$ puede calcularse empleando (16-48):

$$m_\pm = (\nu_+^{\nu_+}\ \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m \qquad \text{(XVI-14)}$$

donde ν_+ es el número de iones positivos, ν_- es el número de iones negativos y ν el número total de iones que produce la disociación.

Además, la actividad a del electrólito está dada por (16-40) como:

$$a_\pm^\nu = a \qquad \text{(XVI-15)}$$

Utilizando las ecuaciones (XVI-13) a (XVI-15), junto con la ecuación química de la disociación de cada sustancia podemos obtener $a_\pm$ y a de la siguiente forma:

a) Para el KCl, ecuación química es:

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

de donde $\nu = 2$, $\nu_+ = 1$ y $\nu_- = 1$. Con ello (XVI-14) es:

$$m_\pm = (1^1 1^1)^{1/2}\ m = m = 0.1$$

Sustituyendo en (XVI-13) este valor y $\gamma_\pm$ (a $m = 0.1$) obtenido de la tabla 16-1, tenemos:

$$a_\pm = 0.769(0.1) = 0.0769$$

Finalmente usando (XVI-15):

$$a = a_\pm^2 = 0.005913$$

Utilizando el mismo procedimiento para las demás sustancias:

b) $H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-} \qquad \nu = 3 \qquad \nu_+ = 2 \qquad \nu_- = 1$

$$m_\pm = (2^2 1^1)^{1/3} m = (4)^{1/3}(0.1) = 0.15374$$

$$a_\pm = 0.265(0.15374) = 0.04206$$

$$a = a_\pm^3 = 7.443 \times 10^{-5}$$

c) $CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-} \qquad \nu = 2 \qquad \nu_+ = 1 \qquad \nu_- = 1$

$$m_\pm = (1)^{1/2} m = 0.1$$

$$a_\pm = 0.16(0.1) = .016$$

$$a = a_\pm^2 = 2.56 \times 10^{-4}$$

d) $La(NO_3)_3 \rightleftarrows La^{3+} + 3NO_3^-$ $\quad \nu = 4 \quad \nu_+ = 1 \quad \nu_- = 3$

$$m_\pm = (1^1 3^3)^{1/4} m = (27)^{1/4}(0.1) = 0.22795$$

$$a_\pm = 0.33(.22795) = 0.075223$$

$$a = a_\pm^4 = 3.202 \times 10^{-5}$$

e) $In_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2In^{3+} + 3SO_4^{2-}$ $\quad \nu = 5 \quad \nu_+ = 2 \quad \nu_- = 3$

$$m_\pm = (2^2 3^3)^{1/5}\, m = 0.25508$$

$$a_\pm = 0.035(0.25508) = 0.008928$$

$$a = a_\pm^5 = 5.67 \times 10^{-11}$$

16-7. a) Calcular la molalidad iónica media, $m_\pm$, en soluciones 0.05 molales de $Ca(NO_3)_2$, NaOH y $MgSO_4$.
b) ¿Cuál es la intensidad iónica de cada solución en (a)?

---

a) Con la ecuación química para el $Ca(NO_3)_2$:

$$Ca(NO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

encontramos que: $\nu = 3$, $\nu_+ = 1$ $\nu_- = 2$, de donde usando (XVI-14) $m_\pm$ toma el valor:

$$m_\pm = (1^1 2^2)^{1/3} m = (4)^{1/3}(.05) = 0.07937$$

De igual forma, para el NaOH:

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^- \quad \nu = 2 \quad \nu_+ = 1 \quad \nu_- = 1$$

$$m_\pm = (1)^{1/2} m = 0.05$$

Y finalmente, para el $MgSO_4$:

$$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-} \quad \nu = 2 \quad \nu_+ = 1 \quad \nu_- = 1$$

$$m_\pm = (1)^{1/2} m = 0.05$$

b) La intensidad iónica de una solución puede calcularse usando (16-64)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \qquad \text{(XVI-16)}$$

donde c_i es la concentración molar de cada ión y z_i la valencia de cada ión. Así, para el $Ca(NO_3)_2$, como z_+ es la valencia del ión positivo, $z_+ = 2$, y z_- = valencia del ión negativo = -1 puesto que la valencia del grupo NO_3 es -1. Con ello (XVI-16) queda como:

(XVI-17)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2} c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) = \frac{1}{2}(m_+(2)^2 + m_-(-1)^2)$$

donde m_+ y m_- pueden calcularse como $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$; entonces, para el $Ca(NO_3)_2$ m_+ y m_- toman los valores:

$$m_+ = (1)(0.05) = 0.05 \qquad m_- = 2(0.05) = 0.1$$

Sustituyendo en (XVI-17), la intensidad iónica de la solución es:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05(4) + 0.1) = 0.15 \text{ mol/l}$$

De la misma manera, para la solución 0.05 m de NaOH

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

$$\mu = \frac{1}{2}(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2)$$

$$m_+ = \nu_+ m = m = 0.05 \qquad m_- = \nu_- m = m = 0.05$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05 + 0.05) = 0.05 \text{ mol/l}$$

Y para la solución $m = 0.05$ de $MgSO_4$:

$$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$m_+ = 0.05 \qquad m_- = 0.05$$

$$\mu = \frac{1}{2}(.05(2)^2 + .05(-2)^2) = 0.20 \text{ mol/l}$$

16-8. Calcular los valores de $1/\varkappa$ a 25°C en soluciones 0.01 y 1 molales de KBr. Para el agua $\epsilon = 81$.

La cantidad $\varkappa^2$ está dada por la expresión (16-65) del texto de Castellan que indica:

$$\varkappa^2 = \left(\frac{2}{10}\right)^3 \frac{\pi N_o e^2}{\epsilon kT}\,\mu \qquad \text{(XVI-18)}$$

de donde las unidades de $\varkappa^2$ son:

$$[\varkappa^2] = \frac{(\text{iones/mol})(\text{u.e.s}^2)(\text{mol/l})}{(\text{cm}^3/\text{l})(\text{erg}/^\circ\text{K})^\circ\text{K}} = \frac{\text{u.e.s}^2}{\text{cm}^3\text{erg}} = \frac{\text{dina}}{\text{erg-cm}} = [\text{cm}^{-2}]$$

De (XVI-18) tenemos:

$$\varkappa = \frac{2(2\pi N_o)^{1/2}\mu^{1/2}}{10^{3/2}(\epsilon kT)^{1/2}} \qquad \text{(XVI-19)}$$

Sustituyendo (XVI-19) en la expresión para el coeficiente de actividad iónica media $\gamma_\pm$ (16-76) encontramos que:

$$\ln\gamma_\pm = \frac{e^2\varkappa}{2\epsilon kT} z_+z_-$$

$$\log\gamma_\pm = \left[\frac{(2\pi N_o)^{1/2}}{2.303}\left(\frac{e^2}{10\epsilon kT}\right)^{3/2}\right] z_+z_-\mu^{1/2} \qquad \text{(XVI-20)}$$

El término en paréntesis cuadrados en (XVI-20) es una constante para cada solvente a cada temperatura. Esta constante se denomina A, es decir:

$$A = \frac{(2\pi N_o)^{1/2}}{2.303}\left(\frac{e^2}{10\epsilon kT}\right)^{3/2} \qquad \text{(XVI-21)}$$

Como $\mu^{1/2}$ tiene unidades de $(\text{mol}/l)^{1/2}$ y $\gamma_\pm$ es adimensional, las unidades de A son $(\text{mol}/l)^{-1/2}$. Para el agua $A = 0.5\ (\text{mol}/l)^{-1/2}$. Usando (XVI-21) y (XVI-19), la relación entre $\varkappa$ y A es:

$$A = \frac{1}{2.303}\frac{e^2\varkappa}{2\epsilon kT\mu^{1/2}}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{e^2}{4.606\,\epsilon kT\mu^{1/2}A} \qquad \text{(XVI-22)}$$

Para una solución 0.01 molal de KBr, (XVI-22) es:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0.01 + 0.01) = 0.01$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{(4.8 \times 10^{-10})^2}{4.606(81)(298.15)(1.38044 \times 10^{-16})(0.01)^{1/2}\,0.5} = 3.0009 \times 10^{-7}\ \text{cm}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = 30\ \text{Å}$$

Para una solución 1 molal de KBr, (XVI-22) toma el valor:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{(4.8 \times 10^{-10})^2}{4(506(81)(298.15)(1.38044 \times 10^{-16})(1)^{1/2}0.5} = 3.0009 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = 3.0 \text{ Å}$$

16-9. a) ¿Cuál es la probabilidad total de encontrar el ión equilibrante a una distancia mayor que $1/\varkappa$ del ión central?

b) ¿Cuál es el radio de la esfera del ión central para que la probabilidad de hallar el ion equilibrante en la esfera sea 0.5?.

---

a) La función de distribución $f(r)$ de carga en la atmósfera iónica es la expresión (16-80) del texto:

$$f(r) = \varkappa^2 re^{-\varkappa r} \qquad \text{(XVI-23)}$$

Como $f(r)$ representa la probabilidad, por unidad de anchura dr, de encontrar el ion equilibrante en el casco esférico a una distancia r del ion central, entonces:

$$P = \int_0^{1/\varkappa} f(r)dr$$

es la probabilidad de encontrar al ion equilibrante dentro de una esfera de radio $1/\varkappa$ centrada en el ion central. Como la probabilidad en todo el espacio es de 1, la probabilidad de hallar al ion equilibrante a una distancia mayor de $1/\varkappa$ (más allá de la esfera de radio $1/\varkappa$) será:

$$1 - \int_0^{1/\varkappa} f(r)dr \qquad \text{(XVI-24)}$$

Haciendo la integral en (XVI-24) tenemos que:

$$\int_0^{1/\varkappa} \varkappa^2 e^{-\varkappa r} r dr = \varkappa^2 \left[\frac{-e^{-\varkappa r}}{\varkappa} \left(r + \frac{1}{\varkappa} \right) \right]_0^{1/\varkappa}$$

de donde la probabilidad que estamos buscando es:

$$1 - \varkappa^2 \left[\frac{-e^{-1}}{\varkappa} \left(\frac{1}{\varkappa} + \frac{1}{\varkappa} \right) + \frac{e^0}{\varkappa} \left(0 + \frac{1}{\varkappa} \right) \right]$$

$$= 1 - (-2e^{-1} + 1) = 0.7357$$

b) Siguiendo el mismo razonamiento que en el inciso (a), si la probabilidad de hallar al ion equilibrante dentro de una esfera de radio r es de 0.5, la expresión:

$$\int_0^r f(r)dr = 0.5 = \int_0^r \varkappa^2 r e^{-\varkappa r} dr$$

nos proporciona una manera de calcular dicho radio r. Realizando la integral encontramos:

$$0.5 = \varkappa^2 \left[\frac{-e^{-\varkappa r}}{\varkappa} \left(r + \frac{1}{\varkappa} \right) \right]_0^r$$

$$0.5 = \varkappa^2 \left[\frac{-e^{-\varkappa r}}{\varkappa} \left(r + \frac{1}{\varkappa} \right) + \frac{1}{\varkappa^2} \right]; \quad 0.5 = -r\varkappa e^{-\varkappa r} - e^{\varkappa r} + 1$$

$$0.5 = -e^{-\varkappa r}(r\varkappa + 1) + 1$$

Llamando al producto $\varkappa r = x$, ésta última expresión puede reescribirse como:

$$0.5 = -e^{-x}(x + 1) + 1; \quad x = \ln \frac{x + 1}{0.5} \qquad \text{(XVI-25)}$$

Como no es posible despejar x de (XVI-25), debemos emplear un método numérico. Usaremos el Método de un punto fijo, que fué descrito en la solución del problema 11-12. Iniciando las iteraciones con $x_o = 1$ encontramos que x_1 toma el valor de:

$$x_1 = \ln \frac{1 + 1}{0.5} = 1.3862 \neq x_o$$

Como x_1 no es una aproximación aceptable a la raíz de (XVI-25), continuamos con las iteraciones:

$$x_2 = \ln \frac{1.3862 + 1}{0.5} = 1.5628$$

$$x_3 = 1.6342$$

$$x_4 = 1.6617$$

$$x_5 = 1.6721$$

$$x_6 = 1.6760$$

y como $[x_6 - x_5] = 0.003 \simeq 0$, podemos considerar que 1.676 es una aproximación aceptable a la solución de (XVI-25). Como $\varkappa r = x$, el radio al cual la probabilidad de hallar al ion equilibrante es de 0.5 será:

$$r = \frac{1.676}{\kappa}$$

16-10.

Empleando la ley límite, calcular el valor de $\gamma_\pm$ en soluciones 10^{-4} y 10^{-3} molares de HCl, $CaCl_2$ y $ZnSO_4$.

La ley límite de Deybe-Hückel es la expresión (16-78) del texto:

$$\log_{10}\gamma_\pm = Az_+z_-\mu^{1/2} \qquad \text{(XVI-26)}$$

donde μ está dada por (XVI-16). La constante A a 25°C en una solución acuosa es 0.5 $(\text{moles/l})^{-1/2}$.

Para el HCl en una solución 10^{-4} molar, la intensidad iónica de la solución (XVI-16) toma el valor:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^- \qquad \nu = 2 \qquad \nu_+ = 1 \qquad \nu_- = 1$$

$$\mu = \frac{1}{2}(m_+z_+^2 + m_-z_-^2) \qquad m_+ = \nu_+ m = 10^{-4} \qquad m_- = 10^{-4}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-4}(1)^2 + 10^{-4}(1)^2)$$

$$\mu = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Sustituyendo en (XVI-26), el coeficiente de actividad iónica media es:

$$\log_{10}\gamma_\pm = (0.5)(1)(-1)(1 \times 10^{-4})^{1/2}$$

$$\log_{10}\gamma_\pm = -5.0 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_\pm = 0.98855$$

Si la molaridad es 10^{-3} tendremos:

$$\log_{10}\gamma_\pm = (0.5)(1)(-1)(1 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$\gamma_\pm = 0.9642$$

Para el $CaCl_2$, siguiendo el mismo procedimiento, tenemos:

$$m = 1 \times 10^{-4} \qquad CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^- \qquad \nu_+ = 1 \qquad \nu_- = 2$$

$$m_+ = \nu_+ m = (1)(10^{-4}) = 10^{-4}$$

$$m_- = \nu_- m = (2)(10^{-4}) = 2 \times 10^{-4}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-4}(2)^2 + 2 \times 10^{-4}(-1)^2)$$

$$\mu = 3 \times 10^{-4}$$

$$\log_{10}\gamma_\pm = 0.5(2)(-1)(3 \times 10^{-4})^{1/2}$$

$$\gamma_\pm = 0.9609$$

$$m = 1 \times 10^{-3} \qquad m_+ = 10^{-3} \qquad m_- = 2 \times 10^{-3} \qquad \mu = 3 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_\pm = 0.88151$$

Y para las soluciones de $ZnSO_4$:

$$m = 1 \times 10^{-4} \qquad ZnSO_4 \rightleftarrows Zn^{2+} + SO_4^{2-} \qquad \nu_+ = 1 \qquad \nu_- = 1$$

$$m_+ = 10^{-4} = m_-$$

$$\mu = \frac{1}{2}(2^2 \times 10^{-4} + 2^2 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-4}$$

$$\log_{10}\gamma_\pm = 0.5(2)(-2)(4 \times 10^{-4})^{1/2} \qquad \gamma_\pm = 0.9120$$

$$m = 1 \times 10^{-3} \qquad m_+ = 10^{-3} = m_-$$

$$\mu = 4 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_\pm = 0.74732$$

16-11.

A 25°C la constante de disociación del ácido acético es 1.75×10^{-5}. Aplicando la ley límite, calcular el grado de disociación en una solución 0.1 m. Comparar este valor con el valor aproximado obtenido al ignorarse la interacción iónica.

La disociación del ácido acético es:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

y como se trata de un ácido débil, podemos emplear (16-83) para calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \left(\frac{x}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{\gamma_\pm} \qquad \text{(XVI-27)}$$

Si ignoramos las interacciones iónicas $\gamma_\pm = 1$. Llamando α_o al grado de disociación calculado ignorando las interacciones iónicas, usando (XVI-27) tenemos:

$$\alpha_o = \left(\frac{x}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(XVI-28)}$$

Sustituyendo los valores, α_o es, para el ácido acético:

$$\alpha_o = \left(\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}\right)^{1/2} = 1.3228 \times 10^{-2}$$

Si no queremos despreciar las interacciones iónicas, debemos calcular $\gamma_\pm$. Para ello, podemos emplear la ley límite (XVI-26); ésta ley límite, considerando que el electrólito es 1:1 toma la forma:

$$\gamma_\pm = 10^{-0.5\mu^{1/2}} \qquad \text{(XVI-29)}$$

En el equilibrio, la disociación produce las concentraciones:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$0.1 - 0.1\,\alpha_o \qquad 0.1\alpha_o \qquad 0.1\,\alpha_o$$

y entonces la expresión (XVI-16) para la intensidad iónica toma el valor:

$$\mu = \frac{1}{2}(m_+z_+^2 + m_-z_-^2) = \frac{1}{2}(0.1\alpha_o + 0.1\ \alpha_o) = 0.1\ \alpha_o$$

Sustituyendo en (XVI-29), el coeficente de actividad iónica media será:

$$\gamma_\pm = 10^{-0.5(0.1\ \alpha_o)^{1/2}} = 10^{-0.5(0.1 \times 13228 \times 10^{-2})^{1/2}} = 0.95899$$

Finalmente, sustituyendo $\gamma_\pm$ en (XVI-27), el grado de disociación toma el valor:

$$\alpha = \left(\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}\right)^{1/2} \frac{1}{0.95899} = 1.37944 \times 10^{-2}$$

El porcentaje en que el grado de disociación calculado con las interacciones iónicas es mayor que el calculado sin interacciones es:

$$100 - \frac{1.3228 \times 10^{-2} \times 100}{1.37944 \times 10^{-2}} = 4.1\%$$

Como puede verse la diferencia es pequeña, es decir, el efecto de la interacción iónica es pequeño; esto ocurre porque como el ácido acético es un ácido débil, su disociación no produce muchos iones.

16-12. Para el AgCl a 25 °C, $K_{ps} = 1.56 \times 10^{-10}$. Empleando los datos de la tabla 16-1, hallar la solubilidad del AgCl en soluciones 0.001 m, 0.01 m, 0.1 m y 1.0 m de KNO_3. Representar $\log_{10} s$ contra $m^{1/2}$.

Según la sección 16-11 del texto de Castellan, si s_o es la solubilidad calculada sin tener en cuenta la interacción iónica, entonces:

$$s_o = \sqrt{K_{ps}} \qquad \text{(XVI-30)}$$

de donde, sustituyendo el valor de K_{ps} para el AgCl tendremos:

$$s_o = \sqrt{1.56 \times 10^{-10}} = 1.2489 \times 10^{-5} \text{ moles/l}$$

Por otra parte, la solubilidad s calculada tomando en cuenta la interacción iónica es (sección 16-11 del texto):

$$s = \frac{S_o}{\gamma_\pm} \qquad \text{(XVI-31)}$$

donde:

$$\gamma^2_{\pm\, KNO_3} = \gamma_{K^+}\gamma_{NO_3^-}$$

El valor de $\gamma_{\pm KNO_3}$ no aparece en la tabla 16-1 de tal manera que debemos utilizar alguna alternativa para calcularlo: como el electrólito es 1:1, $\gamma_{K^+} = \gamma_{NO_3^-}$ y entonces:

$$\gamma^2_{\pm\, KNO_3} = \gamma^2_{K^+} \qquad \text{(XVI-32)}$$

De la tabla 16-1 vemos que a $m = 0.001$ y 25°C

$$\gamma_{\pm KCl} = 0.965 \qquad \gamma^2_{\pm KCl} = 0.931225 = \gamma_{Cl^-}\,\gamma_{K^+}$$

pero como el KCl también es un electrólito 1:1 entonces:

$$\gamma^2_{\pm KCl} = 0.931225 = \gamma^2_{K^+}$$

Utilizando ahora (XVI-27) encontramos:

$$\gamma_{\pm KNO_3} = (0.931225)^{1/2} = 0.965$$

Esto permite calcular la solubilidad s empleando (XVI-31) como:

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.965}$$

$$s = 1.2943 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.001,\ 25°C)$$

Para $m = 0.01$, de la tabla 16-1 obtenemos:

$$\gamma_{\pm KCl} = 0.901 \qquad \gamma^2_{\pm KCl} = 0.811801 = \gamma^2_{K^+}$$

$$\gamma_{\pm KOH} = 0.9 \qquad \gamma^2_{\pm KOH} = 0.81 = \gamma^2_{K^+}$$

Tomando el promedio entre estos valores:

$$\overline{\gamma^2_{K^+}} = \frac{0.811801 + 0.81}{2} = 0.8109$$

y entonces

$$\gamma_{\pm KNO_3} = (0.8109)^{1/2} = 0.9005$$

de donde la solubilidad es, a $m = 0.01$, igual a:

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.9005} = 1.387 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.01, 25°C)$$

Siguendo el mismo procedimiento para $m = 0.1$ y $m = 1.0$ tenemos:

A $m = 0.1$

$$\gamma^2_{\pm KCl} = (0.769)^2 \qquad \gamma^2_{\pm KOH} = (0.8)^2$$

$$\bar{\gamma}^2_{K^+} = \frac{0.591361 + 0.64}{2} = 0.61568 \qquad \gamma_{\pm KNO_3} = 0.78465 \qquad \text{(XVI-33)}$$

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.78465} = 1.5917 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.1, 25°C)$$

A $m = 1.0$

$$\bar{\gamma}^2_{K^+} = \frac{(0.606)^2 + (0.76)^2}{2} = 0.472418$$

$$\gamma_{\pm KNO_3} = 0.6873 \qquad \text{(XVI-34)}$$

$$s = 1.82 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 1.0, 25°C)$$

Es importante notar aquí que para las dos primeras concentraciones de KNO_3 ($m = 0.001$ y $m = 0.01$) hubiesemos podido calcular $\gamma_\pm$ usando la ley límite (XVI-21) como:

$$m = 0.001 \quad \log \gamma_\pm = 0.5(1)(-1)(.001)^{1/2} \rightarrow \gamma_\pm = 0.9642$$
$$m = 0.01 \quad \log \gamma_\pm = 0.5(1)(-1)(0.1) \rightarrow \gamma_\pm = 0.8912$$

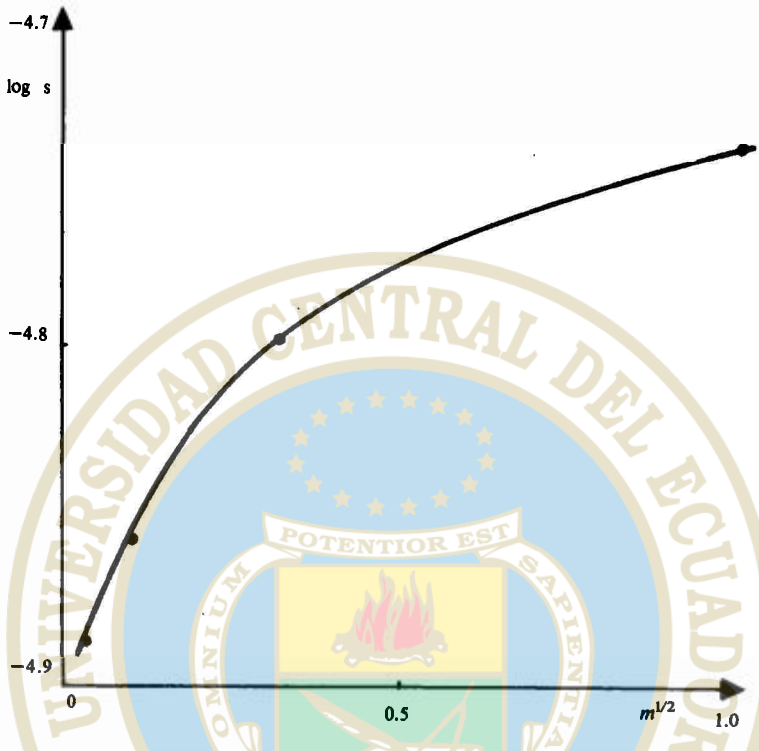
que están cerca de los valores calculados con el procedimiento de los promedio que utilizamos. Sin embargo, para $m = 0.1$ y $m = 1.0$, usando la ley límite:

$$m = 0.1 \quad \log \gamma_\pm = 0.5(1)(-1)(0.1)^{1/2} \rightarrow \gamma_\pm = 0.6948$$

$$m = 1.0 \quad \log \gamma_\pm = 0.5(1)(-1)(0.1)^{1/2} \rightarrow \gamma_\pm = 0.3162$$

que, como puede verse difieren considerablemente de los valores experimentales (XVI-33) y (XVI-34). Si utilizaramos los valores de $\gamma_\pm$ para $m = 0.1$ y $m = 1.0$ de KNO_3 calculados por la ley límite cometeríamos un error importante en el cálculo de s; ésto ocurre porque la ley límite sólo debe emplearse para concentraciones menores a 0.1m.

La representación de $\log_{10} s$ contra $m^{1/2}$ se muestra en la figura:



16-13. A 25 °C para MgF_2, $K_{ps} = 7 \times 10^{-9}$. Calcular la solubilidad en moles/(kg de agua) en:

a) agua,
b) 0.01m de NaF,
c) 0.01m de $Mg(NO_3)_2$.

a) Las concentraciones al equilibrio para la disociación del MgF_2 son:

$$MgF_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2F^-$$

$$— \qquad s \qquad 2s$$

Con ello, el K_{ps} puede expresarse como:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

de donde la solubilidad s es:

$$s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{7 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 1.205 \times 10^{-3} \text{ moles/Kg agua}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

b) En este caso tenemos MgF_2 en una solución 0.01m de NaF. Esto constituye un sistema donde está presente un ión común: F^-. El sistema es:

$$0.01\ NaF \rightleftarrows Na^+ + F^-$$

donde la concentración de F^- es 1×10^{-2} y:

$$MgF_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2F^-$$

donde puede considerarse que la concentración de F^- proviene fundamentalmente de la disociación del NaF y no del MgF_2, ya que ésta última especie es poco soluble (K_{ps} es muy pequeño). Con ello las concentraciones al equilibrio son:

$$\begin{array}{ccc} MgF_2 & \rightleftarrows & Mg^{2+} + 2F^- \\ & & s \qquad 1 \times 10^{-2} \end{array}$$

de donde el K_{ps} es:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}]\,[F^-]^2 = s\,(1 \times 10^{-2})^2$$

y la solubilidad s toma el valor:

$$s = \frac{7 \times 10^{-9}}{(1 \times 10^{-2})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{ moles/Kg agua}$$

c) En este caso nos encontramos también con un sistema que tiene un ión común: Mg^{+2}. De igual manera que en el inciso (b):

$$0.01\ Mg(NO_3)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2NO_3^-$$

donde la concentración del Mg^{+2} es 0.01. Además, en el equilibrio:

$$\begin{array}{ccc} MgF_2 & \rightleftarrows & Mg^{2+} + 2F^- \\ & & 1 \times 10^{-2} \quad 2s \end{array}$$

Con ello el K_{ps} y la solubilidad s son:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = 1 \times 10^{-2}(2s)^2$$

$$s = \left[\frac{7 \times 10^{-9}}{(1 \times 10^{-2})4}\right]^{1/3} = 4.18 \times 10^{-4} \text{ moles/Kg agua}$$

XVII

Equilibrio en celdas electroquímicas

Unidades y factores de conversión:

$R = 8.3147\ J.grad^{-1}.mol^{-1}$

$\mathcal{F} = 96490\ (\sim 96500)$ coulombio/equivalente

$1J = 1\ V.coulombio$

$1\ cal = 4.1840\ J.$

17-1. A partir de los valores de los potenciales estándar indicados en la tabla 17-1, calcular la energía libre molar estándar μ^o de los iones Na^+, Pb^{2+}, Ag^+.

Para el Na, considerando la reacción:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

de la tabla 17-1 obtenemos $\mathscr{V}^o = -2.714V$. Usando ahora la expresión (17-10) del texto, que indica:

$$\mu^o = z.\mathcal{F}\mathscr{V}^o. \qquad \text{(XVII-1)}$$

la energía libre molar estándar del Na^+ será:

$$\mu^o_{Na^+} = \mathcal{F}\mathscr{V}^o_{Na^+,Na} = (96.5)(-2.714) = -261.9\ V\text{-coul} = -261.9\ KJ/\text{mol}$$

$$\mu^o_{Na^+} = -261.9\ \frac{KJ}{\text{mol}}\left(\frac{1\ \text{Kcal}}{4\,184\ KJ}\right) = -62.59\ \text{Kcal/mol}$$

Para el Pb^{+2}, de la tabla 17-1, para la reacción:

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$$

encontramos $\mathscr{V}^o_{Pb^{2+},\,Pb} = -0.126$. Empleando (XVII-1) tenemos:

$$\mu^o_{Pb^{2+}} = 2\,(96.5)(-0.126)\,(1/4.184) = -5.812\ \text{kcal/mol}$$

De igual forma, para el Ag^+:

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

$$\mu^\circ_{Ag^+} = 96.5(0.7991)(1/4.184) = 18.43 \text{ Kcal/mol}$$

17-2. Calcular $\mu^\circ_{Fe^{2+}}$ a partir de los siguientes datos: $\mathscr{V}^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = +0.771\,V$, $\mathscr{V}^\circ_{Fe^{2+}Fe} = -0.440V$.

Considerando la reacción:

$$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(XVII-2)}$$

y usando (XVII-1) obtenemos:

$$\mu^\circ = \mathscr{F}\mathscr{V}^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \frac{(96.5)(0.771)}{4.184} = 17.782 \text{ Kcal/mol}$$

Por otra parte, para la reacción:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \qquad \text{(XVII-3)}$$

de la ecuación (XVII-1) encontramos:

$$\mu^\circ = 2\mathscr{F}\mathscr{V}^\circ_{Fe^{2+},Fe} = \frac{2(96.5)(-0.44)}{4.184} = -20.296 \text{ Kcal/mol}$$

Sumando ahora (XVII-2) con (XVII-3), encontramos para $\mu^\circ_{Fe^{3+}}$:

$$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \mu^\circ = 17.782$$
$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \qquad \mu^\circ = -20.296$$
$$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe \qquad \mu^\circ_{Fe^{3+}} = -2.514 \text{ Kcal/mol}$$

17-3. Calcular el potencial de la celda y hallar la reacción de cada una de las celdas (datos en la tabla 17-1):

a) $Ag \mid Ag^+(a = 0.01) \parallel Zn^{2+}(a = 0.1) \mid Zn$

b) $Pt \mid Fe^{2+}(a = 1.0), Fe^{3+}(a = 0.1) \parallel Cl^-(a = 0.001) \mid AgCl \mid Ag$

c) $Zn \mid ZnO_2^{2-}(a = 0.1), OH^-(a = 1) \mid HgO \mid Hg$

Tal como están expresadas, ¿es la reacción en cada una de las celdas espontánea o no?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SUPERIORE SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

a) El potencial químico de unión en una solución está dado por la ecuación (17-17) del texto, que es:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \qquad \text{(XVIII-4)}$$

Usando (17-10) en (XVII-4) obtenemos:

$$z\mathcal{F}\mathscr{V} = z\mathcal{F}\mathscr{V}^{\circ} + RT \ln a \qquad \text{(XVIII-5)}$$

$$\mathscr{V} = \mathscr{V}^{\circ} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a}$$

Para la media celda:

$$Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag$$

la tabla 17-1 indica $\mathscr{V}^{0}_{Ag^{+},Ag} = 0.7991\ V$. Sustituyendo en (XVII-5), el potencial de ésta media celda será:

$$\mathscr{V}_{Ag^{+},\,Ag} = 0.7991\ V - \frac{8.3147\ J/^{\circ}K\ mol(298.15^{\circ}K)}{(1)96500\ C/mol} \ln \frac{1}{0.01}$$

$$\mathscr{V}_{Ag^{+},Ag} = 0.6807\ V$$

Por otra parte, para la otra media celda:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$$

usando de la tabla 17-1 que $\mathscr{V}^{\circ}_{Zn^{2+},Zn} = -0.763$ en (XVII-5) tenemos:

$$\mathscr{V}_{Zn^{+2},Zn} = -0.763 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{1}{0.1} = -0.7925\ V$$

La fuerza electromotriz de la celda (fem) está definida por (17-25) del texto:

$$\mathcal{E} = \mathscr{V}_{derecha} - \mathscr{V}_{izquierda}$$

de donde para nuestra celda obtenemos:

$$\mathcal{E} = \mathscr{V}_{Zn^{+2},\,Zn} - \mathscr{V}_{Ag^{+},\,Ag}$$

$$\mathcal{E} = -0.7925 - 0.6807 = -1.4732\ V$$

Para obtener la reacción en la celda debemos primero escribir las reacciones que ocurren en cada electrodo:

electrodo derecho $Zn^{2+}(0.1) + 2e^{-} \rightarrow Zn$

electrodo izquierdo $Ag^{+}(0.01) + 1e^{-} \rightarrow Ag$

Multiplicando la reacción del electrodo izquierdo por 2 para conservar la carga, y sustrayendo estos equilibrios en el mismo sentido que se hizo con los potenciales, es decir derecha-izquierda, obtenemos:

$$Zn^{2+}(0.1) + 2e^- \rightarrow Zn$$
$$2\,Ag \rightarrow 2e^- + 2Ag^+(0.01)$$

$$Zn^{2+}(0.1) + 2Ag \rightleftarrows 2Ag^+(0.001) + Zn$$

Como $\mathcal{E}$ en la celda resultó ser negativa, la reacción de la celda tal y como está aquí expresada no es espontánea.

b) Empleando la ecuación de Nernst (17-50) del texto para el electrodo oxidación reducción con los datos de la tabla 17-1, encontramos:

$$\mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \mathscr{V}^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

$$\mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0.771 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1.0}{0.1}$$

$$\mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0.7118V$$

El electrodo de la derecha de esta celda es un electrodo metal-sal insoluble-anión. Para un electrodo de este tipo, la ecuación de Nernst toma la forma (17-48):

$$\mathscr{V}_{AgCl,Cl^-} = \mathscr{V}^{\circ}_{AgCl,Cl^-} - \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln a_{Cl^-}$$

Sustituyendo los datos de la tabla 17-1, obtenemos para este electrodo:

$$\mathscr{V}_{AgCl,Cl^-} = 0.222 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln 0.001$$

$$\mathscr{V}_{AgCl,Cl^-} = 0.3994V$$

Con ello, el potencial de esta celda será:

$$\mathcal{E} = \mathscr{V}_{AgCl,Cl^-} - \mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0.3994 - 0.7118 = -0.3123V$$

Como $\mathcal{E}$ es negativa, la reacción no es espontánea. De igual forma que en el inciso (a), la reacción de la celda es:

$$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-(0.001)$$
$$Fe^{3+}(0.1) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(1.0)$$

$$AgCl + Fe^{2+}(1.0) \rightarrow Fe^{3+}(0.1) + Ag + Cl^-(0.001)$$

c) La ecuación de Nernst para el electrodo de la izquierda es:

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightarrow Zn(s) + 4OH^-;$$
$$\mathscr{V}_{ZnO_2^{2-},Zn} = \mathscr{V}^{\circ}_{ZnO_2^{2-},Zn} - \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{a_{OH^-}}{a_{ZnO_2^{2-}}}$$

de donde, empleando los datos de la tabla 17-1, obtenemos:

$$\mathscr{V}_{ZnO_2^{2-},\,Zn} = -1.216 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{1}{0.1} = -1.2455V$$

Para el electrodo de la derecha:

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-; \quad \mathscr{V}_{HgO,\,Hg} = \mathscr{V}^\circ_{HgO,\,Hg} - \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln a_{OH}$$

Sustituyendo valores:

$$\mathscr{V}_{HgO,\,Hg} = 0.098 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln 1.0 = 0.098\,V$$

El potencial de la celda es entonces:

$$\mathcal{E} = 0.098 - (-1.2455) = 1.3435\,V$$

que, como es postivio, indica que la reacción en la celda es espontánea.

La reacción en esta celda, sustrayendo los equilibrios en cada electrodo en el sentido derecha-izquierda, es:

$$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$$
$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$$

$$HgO + Zn + 2OH^-(1.0) \rightleftarrows Hg + H_2O + ZnO_2^{2-}(0.1)$$

17-4. Consideremos el acumulador de plomo

$$Pb\,|\,PbSO_4\,|\,H_2SO_4(a)\,|\,PbSO_4\,|\,PbO_2\,|\,Pb$$

en el cual $\mathscr{V}^\circ_{SO_4^{2-},\,PbSO_4,\,Pb} = -0.356\ V$, y $\mathscr{V}^\circ_{PbSO_4,\,PbO_2,\,Pb} = +1.685\ V$.

a) Calcular la actividad del H_2SO_4, si la fem de la celda es 2.016 V.

b) Expresar la reacción de la celda; ¿es esta reacción espontánea según la celda indicada arriba?

c) Si la celda produce trabajo (descarga), la reacción se desplaza en una dirección, mientras que si se destruye trabajo (carga), la reacción se desplaza en sentido opuesto. ¿Cuánto trabajo debe destruirse por equivalente producido en materiales electródicos, si el potencial promedio durante la carga es 2.15 V?.

d) Representar gráficamente la dependencia del potencial de la celda en función de la actividad del H_2SO_4.

---

a) Las dos reacciones que ocurren en el acumulador son:

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad \mathscr{V}^\circ_{SO_4^{2-},\,PbSO_4,\,Pb} = -0.356V$$

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$$
$$\mathscr{V}^\circ_{PbSO_4,\,PbO_2,\,Pb} = 1.685\,V$$

de donde la fem de la celda puede escribirse como:

$$\mathcal{E} = 2.016V = \mathscr{V}_{PbSO_4,PbO_2,Pb} - \mathscr{V}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} \qquad \text{(XVII-6)}$$

La ecuación de Nernst para cada una de las reacciones es:

$$\mathscr{V}_{PbSO_4,O_2,Pb} = \mathscr{V}^{\circ}_{PbSO_4,PbO_2,Pb} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{PbSO_4}\, a_{H_2O}^2}{a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}\, a_{PbO_2}} \qquad \text{(XVII-7)}$$

$$\mathscr{V}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} = \mathscr{V}^{\circ}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

Como las actividades de $PbSO_4(s)$, $PbO_2(s)$, $Pb(s)$ y H_2O son la unidad, éstas ecuaciones se modifican a:

$$\mathscr{V}_{PbSO_4,PbO_2,Pb} = \mathscr{V}^{\circ}_{PbSO_4,PbO_2,Pb} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}}$$

$$\mathscr{V}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} = \mathscr{V}^{\circ}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{SO_4^{2-}} \qquad \text{(XVII-8)}$$

Empleando las expresiones (XVII-8) en (XVII-6), tenemos:

$$\mathcal{E} = 2.016 = \mathscr{V}^{\circ}_{PbSO_4,PbO_2,Pb} - \mathscr{V}^{\circ}_{SO_4^{2-},PbSO_4,Pb} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{1}{a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}} - \ln a_{SO_4^{2-}} \right]$$

$$2.016 = 1.685 - (-0.356) - \frac{298.15(8.3147)}{2(96\,500)} \ln \frac{1}{a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}^2}$$

$$\ln a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}^2 = -1.9463 \qquad a_{H^+}^4\, a_{SO_4^{2-}}^2 = 0.14279; \qquad a_{H^+}^2\, a_{SO_4^{2-}} = 0.37788$$

(XVII-9)

Por otra parte, para la disociación:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

empleando la expresión (16-41), la actividad iónica media del electrólito H_2SO_4 es:

$$a''_{\pm} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}; \quad a_{\pm}^3 = a_{H^+}^2\, a_{SO_4^{2-}} \qquad \text{(XVII-10)}$$

Usando, entonces, (XVII-9) en (XVII-10), la actividad iónica media del ácido sulfúrico es:

$$a_{\pm}^3 = 0.37788$$

Como, por (16-40), la actividad iónica media y la actividad del electrolito se relacionan por:

$$a = a_{\pm}^3 \qquad a_{H_2SO_4} = a_{\pm\, H_2SO_4}^3 \qquad \ldots \text{(XVII-11)}$$

tenemos que la actividad del H_2SO_4 en el acumulador es:

$$a_{H_2SO_4} = 0.37788$$

b) Usando las reacciones de cada electrodo indicadas en el inciso (a), la reacción de la celda es:

$$PbO_2(s) + 2SO_4^{2-} + Pb(s) + 4H^+ \rightleftarrows 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

Esta reacción es espontánea puesto que la fem de la celda ($+2.016\ V$) es positiva.

c) Para cualquier reacción de la celda, que incluya n equivalentes, la energía libre está dada por la fórmula (17-32) del texto:

$$\frac{\Delta G}{n} = -\mathscr{F}\mathscr{E} \qquad \ldots \text{(XVII-12)}$$

Como el potencial promedio durante la carga (trabajo destruido) es 2.15 V, el trabajo que debe destruirse por equivalente producido será, empleando (XVII-12):

$$\frac{\Delta G}{n} = \frac{-96.5\ KJ/V(2.15V)}{4.184\ KJ/\text{Kcal}} = 49.5877\ \text{Kcal}$$

d) Empleando las ecuaciones (XVII-8) en la expresión para la fem de la celda, tenemos:

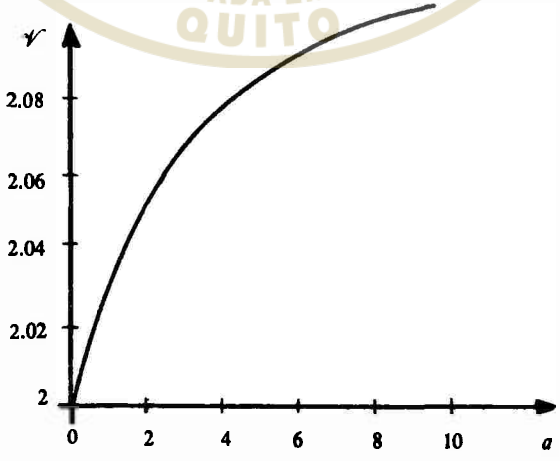
$$\mathscr{V} = 1.685 - (-0.356) - \frac{298.15(8.3147)}{2(96500)} 2.303 \log \frac{1}{(a_{H^+}^2\, a_{SO_4^{2-}})^2}$$

$$\mathscr{V} = 2.041 + 0.05916 \log a_{H^+}^2\, a_{SO_4^{2-}}$$

Usando ahora (XVII-10) y (XVII-11), obtenemos:

$$\mathscr{V} = 2.041 + 0.05916 \log a$$

que representa la dependencia del potencial de la celda como una función de la actividad del ácido sulfúrico. Esta dependencia se muestra gráficamente en la figura:



17-5. El acumulador de Edison se formula como:

$$Fe\,|FeO|KOH(a)|\,Ni_2O_3\,|NiO|Ni$$

las reacciones de las semi-celdas son

$$Ni_2O_3\ s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2NiO(s) + 2OH^- \qquad \mathscr{V}^o = 0.4V$$

$$FeO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Fe + 2OH^- \qquad \mathscr{V}^o = -0.87V$$

a) ¿Cuál es la reacción de la celda?
b) ¿Cómo depende el potencial de la celda de la actividad del KOH?

---

a) Utilizando las reacciones de semi-celda, la reacción de la celda es, sustrayendo en el sentido derecha-izquierda:

$$Ni_2O_3(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2NiO(s) + 2OH^-$$
$$Fe + 2OH^- \rightarrow FeO(s) + H_2O(l) + 2e^-$$

$$Ni_2O_3(s) + Fe \rightarrow 2NiO(s) + FeO(s)$$

b) La fem de la celda es:

$$\varepsilon = \mathscr{V}_{Ni^{3+},Ni^{2+}} - \mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe} \qquad \text{(XVII-13)}$$

donde cada potencial, utilizando la ecuación de Nernst, se expresa como:

$$\mathscr{V}_{Ni^{3+},Ni^{2+}} = \mathscr{V}^o_{Ni^{3+},Ni^{2+}} - \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{a^2_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

$$\mathscr{V}_{Fe^{3+},Fe} = \mathscr{V}^o_{Fe^{3+},Fe} - \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{a^2_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Considerando que la solución está diluida, la actividad del agua es 1.0, y entonces (XIII-13) es:

$$\varepsilon = 0.4 + 0.87 - \frac{RT}{2\mathscr{F}} [\ln a^2_{OH^-} - \ln a^2_{OH^-}]$$

$$\varepsilon = 1.27V$$

Es decir, el potencial del acumulador de Edison es independiente de la actividad del KOH.

17-6 a) Calcular el potencial del electrodo Ag^+, Ag; $\mathscr{V}^0 = 0.8\ V$, para actividades del $Ag^+ = 1;\ 0.1;\ 0.01;\ 0.001$.
b) Para el AgI, $K_{ps} = 1 \times 10^{-16}$, ¿cuál será el potencial del electrodo Ag^+, Ag en una solución saturada de AgI?.
c) Calcular el potencial estándar del electrodo AgI, AgI^-.

a) La ecuación de Nernst para el electrodo Ag^+, Ag indica que:

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = \mathscr{V}^0_{Ag^+,\,Ag} - \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln \frac{1}{a_{Ag^+}} \qquad \text{(XVII-14)}$$

Si la actividad del Ag^+ es 1.0, usando (XVII-14), el potencial del electrodo es:

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = \mathscr{V}^0_{Ag^+,\,Ag} = 0.8\ V \quad (a_{Ag^+} = 1.0)$$

De la misma forma, para las demás actividades del Ag^+ tenemos:

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.1} = 0.7408V \quad (a_{Ag^+} = 0.1)$$

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.01} = 0.6817V \quad (a_{Ag^+} = 0.01)$$

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.001} = 0.6225\,V \quad (a_{Ag^+} = 0.001)$$

b) En la solución saturada de AgI, se establece el equilibrio:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

La expresión para el K_{ps} es:

$$K_{ps} = a_{Ag^+}\, a_{I^-} = 1 \times 10^{-16}$$

$$\ln a_{Ag^+} + \ln a_{I^-} = \ln 1 \times 10^{-16} \qquad \text{(XVII-15)}$$

Usando (XVII-15) en (XVII-14) encontramos:

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = 0.8 + \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln a_{Ag^+}$$

$$\mathscr{V}_{Ag^+,\,Ag} = 0.8 + 0.02569(\ln 1 \times 10^{-16}) - 0.02569 \ln a_{I^-} \qquad \text{(XVII-16)}$$

Como la especie AgI es poco soluble (K_{ps} pequeño), la solución puede considerarse ideal y entonces las actividades pueden aproximarse por las concentra-

ciones. Por la estequiometría de la reacción $[Ag^+] = [I^-]$ y entonces $a_{Ag^+} = a_r$; con ello,

$$a_{I^-} = \sqrt{K_{ps}} = 1 \times 10^{-8}$$

Sustituyendo este resultado en (XVII-16), el potencial del electrodo Ag^+ Ag en la solución saturada de AgI toma el valor:

$$\mathscr{V}_{Ag^+;\,Ag} = 0.8 + 0.02569 \ln 1 \times 10^{-16} - 0.02569 \ln 1 \times 10^{-8} = 0.3267\,V$$

c) Para este electrodo podemos plantear las reacciones:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$
$$AgI \rightarrow Ag^+ + I^-$$

$$AgI(s) + e^- \leftarrow Ag + I^-$$

Para esta reacción total, la ecuación de Nernst indica que:

$$\mathscr{V}_{AgI,Ag,I^-} = \mathscr{V}^o_{AgI,Ag,I^-} - \frac{(298.15)(8.3147)}{96500} \ln a_{I^-}$$

$$\mathscr{V}_{AgI,Ag,I^-} = \mathscr{V}^o_{AgI,Ag,I^-} - 0.02569 \ln a_{I^-} \qquad \text{(XVII-17)}$$

Comparando (XVII-17) con (XVII-16) tenemos que:

$$\mathscr{V}^o_{AgI,Ag,I^-} = 0.8 + 0.02569 \ln 1 \times 10^{-16}$$

$$\mathscr{V}^o_{AgI,Ag,I^-} = -0.14645V$$

17-7. Considérese el par $O + e^- = R$ con una actividad igual a la unidad para todas las especies oxidadas y reducidas. ¿Cuál debe ser el valor de $\mathscr{V}^o$ del par para que el reductor R libere hidrógeno de:

a) una solución ácida, $a_{H^+} = 1$,

b) agua con un pH = 7

c) ¿Es el hidrógeno mejor agente reductor en solución ácida que en solución básica?.

---

a) Para que una solución que contiene H^+ desprenda H_2 deben ocurrir las siguientes reacciones:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad \mathscr{V}^o_{H^+,H_2} = -0.0591 \log \frac{p_{H_2}}{a_{H^+}} \quad (p_{H_2} = 1 \text{ atm}, a_{H^+} = 1);$$

$$\mathscr{V}^{o}_{H^+,H_2} = 0$$

$$O + e^- \rightarrow R \qquad \mathscr{V}^{o}_{O/R}$$

de donde la reacción total es:

$$2H^+ + 2R \rightarrow H_2(g) + 2O \qquad \text{(XVII-18)}$$

La constante de equilibrio de esta reacción está dada por la expresión (17-54) del texto, es decir:

$$\log K = \frac{n\mathscr{E}^o}{0.05915} \qquad \text{(XVII-19)}$$

Si deseamos que el equilibrio (XVII-18) esté desplazado hacia la derecha, la constante de equilibrio K debe ser mayor que uno. Es decir, en (XVII-19) debe cumplirse que:

$$\log K > 0, \quad \frac{n\mathscr{E}^o}{0.05915} > 0 \qquad \text{(XVII-20)}$$

Para que ésta condición se cumpla es necesario que $\mathscr{E}^o > 0$; como, por otra parte $\mathscr{E}^o$ es:

$$\mathscr{E}^o = \mathscr{V}^{o}_{H^+,H_2} - \mathscr{V}^{o}_{O/R}$$

concluimos que para que se desprenda H_2 es necesario que se cumpla que:

$$\mathscr{V}^{o}_{H^+,H_2} > \mathscr{V}^{o}_{O/R}; \quad \mathscr{V}^{o}_{O/R} < 0$$

b) De la misma forma que en (a), el equilibrio es:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$(-2)(O + e^- \rightarrow R)$$
$$2H^+ + 2R \rightarrow H_2 + 2O$$

pero ahora

$$\mathscr{V}_{H^+,H_2} = -0.0591 \log \frac{p_{H_2}}{a_{H^+}} \qquad \text{(XVII-21)}$$

Si el pH = 7, entonces la concentración de H^+ es de 10^{-7}. Si suponemos que $p_{H_2} = 1$ atm, la expresión (XVII-21) toma el valor:

$$\mathscr{V}_{H^+,H_2} = -0.0591 \log \frac{1}{10^{-7}} = -0.4137$$

Al igual que en (a) requerimos que $K > 1$, lo cual implica que $\mathscr{E}^o > 0$, y entonces

$$\mathscr{E}^o = \mathscr{V}_{H^+,H_2} - \mathscr{V}^{o}_{O/R} > 0 \quad \therefore \mathscr{V}_{H^+,H_2} > \mathscr{V}^{o}_{O/R}$$

Por tanto para que se desprenda H_2 de agua con un pH = 7 debe cumplirse:

$$\mathscr{V}^{\circ}_{O/R} < -0.4137\ V$$

c) En el inciso (a) (medio ácido) $\mathscr{V}^{\circ}_{H^+,H_2} = 0$, y en el inciso (b) en un medio neutro (más básico que en (a)) $\mathscr{V}^{\circ}_{H^+,H_2} = -0.4137\ V$. Como a menor potencial, la fuerza de la especie reductora aumenta, el hidrógeno es mejor reductor en la solución (b) que en (a). Cuanto más básico sea el medio $\mathscr{V}^{\circ}_{H^+,H_2}$ será menor, y entonces el hidrógeno será mejor reductor.

17-8. Considérese el mismo par bajo las condiciones especificadas en el problema 17-7. ¿Cuál debe ser el valor de $\mathscr{V}^{\circ}$ del par para que el oxidante libere oxígeno por medio de la reacción de la semi-celda

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \mathscr{V}^{\circ} = 0.401\ V$$

a) de una solución básica, $a_{OH^-} = 1.0$
b) de una solución ácida, $a_{H^+} = 1.0$
c) de agua con un pH = 7
d) ¿Es el oxígeno mejor agente oxidante en solución ácida que en solución básica?.

---

a) Para que se libere O_2 deben ocurrir las reacciones:

$$4(O + e^- \rightarrow R) \qquad \mathscr{V}^{\circ}_{O/R}$$
$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \mathscr{V}^{\circ}_{O_2,OH^-} = 0.401$$

$$4O + 4OH^- \rightarrow 4R + O_2 + 2H_2O$$

Al igual que el problema 17-7, para que el equilibrio esté desplazado a la derecha, la constante de equilibrio K debe ser mayor que uno, y entonces, usando (XVII-19), log K debe ser mayor que cero; por otra parte $\mathscr{E}^{\circ}$ es:

$$\mathscr{E}^{\circ} = \mathscr{V}^{\circ}_{O/R} - \mathscr{V}^{\circ}_{O_2,OH^-}$$

de donde, para que $\mathscr{E}^{\circ} > 0$, debe cumplirse que:

$$\mathscr{V}^{\circ}_{O/R} - \mathscr{V}^{\circ}_{O_2,OH^-} > 0 \qquad \mathscr{V}^{\circ}_{O/R} > \mathscr{V}^{\circ}_{O_2,OH^-};\ \mathscr{V}^{\circ}_{O/R} > 0.401 V$$

b) El equilibrio en este caso es el mismo que en (a):

$$4O + 4OH^- \rightarrow 4R + O_2(g) + 2H_2O$$

pero aquí:

$$\mathscr{V}_{O_2,OH^-} = \mathscr{V}^0_{O_2,OH^-} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{p_{O_2}}{(a_{OH^-})^4}$$

Como $a_{H^+}\, a_{OH^-} = 10^{-14}$ y $a_{H^+} = 1.0$, entonces $a_{OH^-} = 10^{-14}$ y tenemos que, considerando $p_{O2} = 1$ atm.

$$\mathscr{V}_{O_2,OH^-} = 0.401 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{(10^{-14})^4} = 1.228V$$

Para que se libere O_2, $K > 0$, es decir $\mathscr{E}^\circ > 0$, y entonces:

$$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{V}^\circ_{O/R} - \mathscr{V}^\circ_{O_2,OH^-} \qquad \mathscr{V}^\circ_{O/R} > \mathscr{V}^\circ_{O_2,OH^-}$$

$$\mathscr{V}^\circ_{O/R} > 1.228V$$

c) Si el pH es de 7, entonces $a_{OH^-} = 10^{-7}$; con ello, suponiendo que $p_{O_2} = 1$ atm, tenemos:

$$\mathscr{V}_{O_2,OH^-} = 0.401 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{(10^{-7})^4} = 0.8147V$$

de donde la condición para que se libere O_2 es ahora:

$$\mathscr{V}^\circ_{O/R} > 0.8147V$$

d) Cuanto más grande sea el potencial, mayor es la fuerza oxidante del oxígeno. De los resultados en (a), (b) y (c) vemos que el potencial es mayor cuando la solución es ácida; de aquí que el oxígeno sea un mejor agente oxidante si la solución es ácida.

17-9. A partir de los datos de la tabla 17-1, calcular la constante de equilibrio para cada una de las reacciones

a) $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$

b) $Zn^{2+} + 4CN^- = Zn(CN)^{2-}_4$

c) $3H_2O + Fe = Fe(OH)_3(s) + 3/2\ H_2$

d) $Fe + 2Fe^{+3} = 3Fe^{+2}$

e) $3HSnO^-_2 + Bi_2O_3 + 6H_2O + 3OH^- = 2Bi + 3Sn(OH)^{2-}_6$

f) $PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO^{2-}_4$

---

a) Para esta reacción, las reacciones de semi-celda son:

$$Cu^{+2} + 2e^- = Cu$$

$$Zn^{+2} + 2e^- = Zn$$

De la tabla 17-1 los potenciales de cada reacción son:

$$\mathscr{V}^{\circ}_{Cu^{+2},Cu} = 0.337 \quad \mathscr{V}^{\circ}_{Zn,Zn^{+2}} = -0.763$$

de donde la fem de la celda es:

$$\mathcal{E}^{\circ} = 0.337 - (-0.763) = 1.1V$$

La relación entre la fem de la celda y la constante de equilibrio K, es la expresión (17-54) del texto:

$$\log K = \frac{n\mathcal{E}^{\circ}}{0.05915} \qquad \text{(XVII-22)}$$

Sustituyendo en (XVII-22), la constante de equilibrio para la reacción es:

$$\log K = \frac{2(1.1)}{0.05915} = 37.1935; \quad K = 1.5613 \times 10^{37}$$

Para las demás reacciones podemos seguir un procedimiento análogo.

b) $Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -0.763V$

$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4CN^- \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -1.26V$

$Zn^{+2} + 4CN^- \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -0.763 - (-1.26) = 0.497V$

$$\log K = \frac{2(0.497)}{0.05915} = 16.8047 \quad K = 6.37 \times 10^{16}$$

c) $Fe(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Fe + 3OH^- \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -0.77V$

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -0.828V$

Para que la carga se conserve debemos multiplicar la segunda ecuación por

$3H_2O + 3e \rightarrow 3/2H_2 + 3OH \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -0.828V$

donde la fem de la semi-celda no se multiplica por 3/2 porque la fem es una propiedad intensiva. Con ello:

$$3H_2O + Fe + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 3/2H_2 + 3OH^-$$
$$3H_2O + Fe \leftarrow Fe(OH)_3 + 3/2H_2 \qquad \varepsilon^\circ = -0.828 - (-0.77) = -0.058$$

$$\log K = \frac{3(-0.058)}{0.05915} = -2.9416; \qquad K = 1.14 \times 10^{-3}$$

d)
$$Fe^{3+} + 3e^- = Fe \qquad \varepsilon^\circ = -0.036V$$
$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad \varepsilon^\circ = -0.44V$$

Multiplicando la primera ecuación por 2 y la segunda por 3, la condición de conservación de la carga se cumple:

$$2Fe^{3+} + 6e^- = 2Fe$$
$$3Fe^{2+} + 6e^- = 3Fe$$
$$\overline{2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{+2}}$$

$$\varepsilon^\circ = -0.036 - (-0.44) = 0.404V$$

$$\log K = \frac{6(0.404)}{0\ 05915} = 40.9805; \quad K = 9.561 \times 10^{40}$$

e)
$$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 2Bi + 6OH^- \qquad \varepsilon^\circ = -0.44V$$
$$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightarrow HSnO_2^- + H_2O + 3OH^- \qquad \varepsilon^\circ = -0.9V$$

Multiplicando la segunda ecuación por 3:

$$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 2Bi + 6OH^-$$
$$3Sn(OH)_6^{2-} + 6e^- \rightarrow 3HSnO_2^- + 3H_2O + 9OH^-$$
$$\overline{Bi_2O_3 + 6H_2O + 3HSnO_2^- \rightarrow 2Bi + 3Sn(OH)_6^{2-}}$$

$$\varepsilon^\circ = -0.44 - (-0.9) = 0.46V \qquad \log K = \frac{6(0.46)}{0\ 05915}; \quad K = 4.581 \times 10^{46}$$

f)
$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-} \qquad \varepsilon^\circ = -0.356$$
$$Pb_2^+ + 2e^- \rightarrow Pb \qquad \varepsilon^\circ = -0.126$$
$$\overline{PbSO_4 = Pb^{2+} + SO_4^{-2}}$$

$$\varepsilon^\circ = -0.356 - (-0.126) = -0.23\ V$$

$$\log K = \frac{2(-0.23)}{0.05915} = -7.7768 \qquad K = 1.67 \times 10^{-8}$$

17-10. El potencial estándar del electrodo de hidroquinona es $\mathscr{V}^\circ = 0.6994\ V$. La reacción de semi-celda es:

$$Q(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows Q\,H_2(s)$$

Empleando el electrodo de calomel como referencia $\mathscr{V}^\circ = 0.2676\ V$, tenemos la celda

$$Hg\left|Hg_2Cl_2(s)\right|HCl(a)\left|Q \cdot Q\,H_2\right|Au$$

Usando los valores de los coeficientes de actividad dados en la tabla 16-1, calcular el potencial de esta celda cuando $m_{HCl} = 0.001,\ 0.005,\ 0.01$.

Para el electrodo de hidroquinona, la ecuación de Nernst (sección 17-20 del texto) es;

$$\mathscr{V}_{Q,QH2} = \mathscr{V}^o_{Q,QH2} - \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{1}{a^2_{H^+}} = \mathscr{V}^o_{Q,QH_2} + 0.05915 \log a^+_H \qquad \text{(XVII-23)}$$

Por otra parte, para el electrodo de calomel (sección 17-21 del texto):

$$\mathscr{V}_{calomel} = \mathscr{V}^o_{calomel} - 0.05915 \log a_{Cl^-} \qquad \text{(XVII-24)}$$

Con (XVII-23) y (XVII-24) el potencial de la celda es:

$$\mathscr{V}_{celda} = \mathscr{V}_{Q,QH_2} - \mathscr{V}_{calomel} = 0.6994 - 0.2676 + 0.05915(\log a_{H^+} + \log a_{Cl^-}) \qquad \text{(XVII-25)}$$

Para el equilibrio:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

la actividad iónica media es, usando (16-41):

$$a^2_{\pm} = a_{H^+}a_{Cl^-}$$

y por (16-43):

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

Como $m = 0.001$, la expresión (16-48) indica que $m\pm$ es, para el HCl

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-})^{1/\nu} = (1^1 1^1)\, m = 0.001$$

De la tabla 16-1, usando $m = 0.001$ el valor de $\gamma_{\pm}$ es $= 0.966$. Con ello:

$$a_{\pm} = 0.966(0.001) = 0.000966$$

$$a^2_{\pm} = a_{H^+} a_{Cl^-} = 9.332 \times 10^{-7}$$

Sustituyendo en (XVII-25), el potencial de la celda es:

$$\mathscr{V}_{celda} = 0.4318 + 0.05915 \log 9.332 \times 10^{-7} = 0.07512\,V$$

Si $m = 0.005$, de la tabla 16-1 $\gamma_{\pm} = 0.928$ y entonces:

$$a^2_{\pm} = 2.153 \times 10^{-5}$$

de donde, usando (XVII-25):

$$\mathscr{V}_{celda} = 0.15575V$$

Si $m = 0.01$, $\gamma_{\pm} = 0.904$ y entonces:

$$a^2_{\pm} = 8.172 \times 10^{-5}$$

$$\mathscr{V}_{celda} = 0.19V$$

17-11. H.S.Harned y W.J.Hamer (J.Amer.Soc. 57.33(1935)) dan valores para la fem de la celda

$$Pb\,|PbSO_4|\,H_2SO_4(a)\,|PbSO_4|\,PbO_2\,|Pt$$

para intervalos amplios de temperatura y concentración de H_2SO_4. Encontraron, en H_2SO_4 1 m, entre 0 y 60°C:

$$\mathscr{E} = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}\, t + 108 \times 10^{-8}\, t^2$$

donde t es la temperatura en celsius.

a) Calcular ΔG, ΔH y ΔS para la reacción de la celda a 0° y 25°C.

b) Para las semi-celdas a 25°C:

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O \qquad \mathscr{V}^\circ = 1.6849V$$

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad \mathscr{V}^\circ = -0.3553\,V$$

Calcular el coeficiente de actividad iónica media en H_2SO_4 1 *m* a 25°C. Supóngase que la actividad del agua es la unidad.

---

a) Usando la expresión para $\mathcal{E}$ del enunciado, tenemos que a 0°C:

$$\mathcal{E}(0°C) = 1.91737V$$

Usando ahora la ecuación (17-32), la energía libre a 0°C será:

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

$$\Delta G = 2\text{equiv}(96500\ \text{coul/equiv})(1.91737V) = -\frac{-37.0052\ \frac{41J}{}}{4.184\ J/\text{cal}} = -88.444\ \text{Kcal}$$

De igual manera, a 25 °C:

$$\mathcal{E}(25°C) = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}(25) + 108 \times 10^{-8}(25)^2$$

$$\mathcal{E}(25°C) = 1.919447V$$

$$\Delta G = \frac{-2(96500)(1.919447)}{41.814(1000)} = -88.54\ \text{Kcal}$$

Para calcular el ΔS, podemos hacer uso de la expresión (17-62):

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{n\mathcal{F}}$$

Utilizando la expresión para $\mathcal{E}$ del enunciado:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = 56.1 \times 10^{-6} + 216 \times 10^{-8}t \qquad \text{(XVII-26)}$$

A 0°C, (XVII-26) toma el valor:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p (0°C) = 56.1 \times 10^{-6}$$

y entonces el ΔS es:

$$\Delta S = n\mathcal{F}\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = 2(96500)(56.1 \times 10^{-6}) = 10.8273J/\text{grado}$$

$$\Delta S = \frac{10.8273J/\text{grado}}{4.184J/\text{cal}} = 2.5877\ \text{cal/grado}$$

A 25°C, (XVII-26) es:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p (25°C) = 1.101 \times 10^{-4}$$

y entonces ΔS será:

$$\Delta S = \frac{2(96500)(1.101 \times 10^{-4})}{4.184} = 5.078 \text{ cal/grado}$$

Para calcular ΔH puede usarse (17-64):

$$\Delta H = -n\mathcal{F}\left[\varepsilon - T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p\right]$$

Sustituyendo a 0°C y 25°C tenemos para el ΔH:

$$\Delta H(0°C) = -2(96500)[1.91373 - 273.15(56.1 \times 10^{-6})] = -3.6709 \times 10^5 J$$

$$\Delta H\ (0°C) = \frac{-3.6709 \times 10^{-5} J}{4.184(1000)\ J/\text{Kcal}} = 87.737 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H\ (25°C) = \frac{-2(96500)}{4184}\ [1.919447 - 298.15(1.101 \times 10^{-4})]$$

$$\Delta H^o\ (25°C) = -87.026 \text{ Kcal}$$

b) La ecuación de Nernst para cada reacción de semi-celda es:

$$\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_1^o - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{SO_4^{=}} a_{H^+}^4}; \qquad \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_2^o - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{SO_4^{=}}$$

de donde la ε para la celda toma la forma:

$$\varepsilon_{celda} = 1.6849 - (-0.3553) - \frac{RT}{2\mathcal{F}}\left[\ln \frac{a_{H_2}^2}{a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4} - \ln a_{SO_4^{=}}^2\right] \qquad \text{(XVII-27)}$$

Como la actividad del agua es la unidad (XVII-27) se reduce a:

$$\varepsilon_{celda} = 2.0402 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4 \qquad \text{(XVII-28)}$$

Del inciso (a) la ε de la celda a 25°C, usando la expresión del enunciado, es 1.919447; con ello (XVII-28) es:

$$1.919447 = 2.0402 + \frac{298.15(8.3147)}{2(96500)} \ln a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4$$

$$\ln a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4 = -9.4009$$

$$a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4 = 8.264 \times 10^{-5}; \qquad a_{SO_4^{=}}^2 a_{H^+}^4 = 9.0907 \times 10^{-3} \qquad \text{(XVII-29)}$$

Para el ácido sulfúrico:

$$H_2O_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

de donde la actividad iónica media es, usando (16-41)

$$a_{\pm}^3 = a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^2$$

Comparando con (XVII-29) tenemos:

$$a_{\pm}^3 = 9.0907 \times 10^{-3}$$

$$a_{\pm} = 0.208704$$

Para el coeficiente de actividad iónica media podemos emplear (16-43)

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

donde $m_{\pm}$ está dado por (16-47) que en este caso toma el valor:

$$m_{\pm} = m\nu_+ \cdot \nu_- [(2(1))^2 \times (1)(1)] = 4; \quad m_{\pm}^3 = 4; \quad m_{\pm} = 1.5874$$

De aquí que $\gamma_{\pm}$ para el ácido sulfúrico sea:

$$\gamma_{\pm} = \frac{0.208704}{1.5874} = 0.131475$$

17-12. A 25 °C, la fem de la celda

$$H_2 \left| H_2SO_4(a) \right| Hg_2SO_4 \left| Hg \right.$$

es 0.61201 *V* en H_2SO_4 4*m*; $\mathcal{E}^\circ = 0.61515$ *V*. Calcular el coeficiente de actividad iónica media en H_2SO_4 4*m* (H.S.Harned y W.J.Hamer, J.Amer.Chem.Soc 57,27(1933)).

Las reacciones de semi-celda, la ecuación de Nernst para cada una y la expresión para $\mathcal{E}$ total son:

$$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-} \quad (A)$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (B)$$

$$Hg_2SO_4 + H_2 \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$\varepsilon_A = \varepsilon_A^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}} \qquad \varepsilon_B = \varepsilon_B^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{H^+}^2}$$

$$\varepsilon_{celda} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left(\ln a_{SO_4^{2-}} - \ln \frac{1}{a_{H^+}^2}\right)$$

$$0.61201 = 0.61515 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^2; \qquad a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^2 = 1.2769$$

Como el H_2SO_4 es un ácido fuerte y tenemos una solución concentrada de él, podemos considerar que el pH es cero, es decir que $a_{H^+} = 1.0$. Con ello:

$$a_{SO_4^{2-}} = 1.2769$$

Por otra parte, para el equilibrio:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

usando (16-41):

$$a^\nu{}_\pm = a_+^\nu a_-^\nu \qquad a_\pm{}^3 = a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}} = a_{SO_4^{2-}} = 1.2769; \qquad a_\pm = 1.08489$$

y con (16-47):

$$m^\nu{}_\pm = m_+^\nu m_-^\nu; \quad m_{H^+} = \nu_+ m = (2)(4) = 8, \quad m_{SO_4^{2-}} = \nu_- m = 1(4) = 4$$

$$m^3{}_\pm = (8)^2 4 = 256$$

$$m_\pm = 6.3496$$

Empleando ahora la expresión (16-43) del texto, el coeficiente de actividad iónica media del ácido sulfúrico $4m$ será:

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm}$$

$$\gamma_\pm = \frac{1.08489}{6.3496} = 0.17086$$

17-13. En H_2SO_4 $4m$, la fem de la celda del problema 17-11 es 2.0529 V a 25 °C. Calcular el valor de la actividad del agua en H_2SO_4 $4m$, empleando el resultado del problema 17-12.

Las reacciones de semi-celda, la ecuación de Nernst para cada una y la fem total para la celda del problema 17-11 son:

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O \quad (A)$$
$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-} \quad (B)$$

$$\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_A^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^4} \qquad \mathcal{E}_B = \mathcal{E}_B^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

$$\mathcal{E}_{celda} = 2.0529 = \mathcal{E}_A^0 - \mathcal{E}_B^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{SO_4^{2-}} - a_{H^+}^4} - \ln a_{SO_4^{2-}} \right] \quad \text{(XVII-30)}$$

El resultado del problema 17-12 indica que para H_2SO_4 4*m*:

$$a_{SO_4^{2-}} = 1.2769$$

Sustituyendo en (XVII-30) encontramos que la actividad del agua en ácido sulfúrico 4*m* es:

$$2.0529 = 1.6849 - (-0.3553) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{a_H^2}{(1.276\frac{2^2}{9})(1)^4} \right]$$

$$a_{H_2O} = 0.7788$$

17-14. Una solución 0.1M de NaCl es valorada con $AgNO_3$. La valoración se controla potenciométricamente empleando un alambre de Ag como electrodo de referencia apropiado. Calcular el potencial del alambre de Ag cuando la cantidad de $AgNO_3$ añadida es 50%, 90%, 99%, 99.9%, 100%, 100.1%, 101%, 110% y 150% de la cantidad equivalente; no se considere el cambio de volumen en la solución.

$$\mathcal{V}_{AgCl,Ag,Cl^-}^0 = 0.222V \qquad \mathcal{V}_{Ag^+,Ag}^0 = 0.799V$$

$K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10}$ para AgCl.

Si valoramos NaCl con $AgNO_3$, ocurrirá la reacción:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow \quad \text{(XVII-31)}$$

La ecuación de Nernst para la reacción (XVII-31) indica que:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = \mathcal{E}^\circ - 0.05915 \log \frac{1}{[Ag^+]} \qquad \text{(XVII-32)}$$

Por otra parte, el K_{ps} para el AgCl puede escribirse como:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \; ; \; [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

de donde (XVII-32) toma la forma:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = \mathcal{E}^\circ - 0.05915 \log \frac{[Cl^-]}{K_{ps}}$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = \mathcal{E}^\circ + 0.05915 \log K_{ps} - 0.05915 \log a_{Cl^-}$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.222 - 0.05915 \log a_{Cl^-} \qquad \text{(XVII-33)}$$

La ecuación (XVII-33) indica que el potencial del alambre de Ag es una función del Cl^- presente en la solución; a medida que agregamos $AgNO_3$ el Cl^- presente en la solución disminuye, puesto que cada vez más AgCl precipita. La cantidad equivalente de $AgNO_3$ es aquella con la cual todo el Cl^- precipita como AgCl. Si continuamos agregando $AgNO_3$ tendremos un exceso de Ag^+ en la solución.

Utilizando la reacción (XVII-31) tenemos que las concentraciones iniciales (no hemos agregado $AgNO_3$ todavía) son:

$$\begin{array}{ccccc} Cl^- & + & Ag^+ & \rightarrow & AgCl\downarrow \\ 0.1 & & 0.0 & & \end{array}$$

Agregamos ahora una cantidad igual a 50% de la cantidad equivalente necesaria para precipitar todo el Cl^-. Como la concentración inicial de Cl^- es 0.1, y la reacción es 1:1, la cantidad equivalente también es 0.1; con ello el 50% de la cantidad equivalente es:

$$\frac{50(0.1)}{100} = 0.05$$

Es decir agregamos 0.05 de $AgNO_3$. Utilizando de nuevo (XVII-33), las cantidades que reaccionan son:

$$\begin{array}{ccccc} Cl^- & + & Ag^+ & \rightarrow & AgCl\downarrow \\ 0.05 & & 0.05 & & \end{array}$$

De aquí que, una vez que precipita el AgCl, las concentraciones finales sean:

$$\begin{array}{ccccc} Cl^- & + & Ag^+ & \rightarrow & AgCl\downarrow \\ 0.1 - 0.05 & & 0 & & 0.05 \end{array} \qquad \text{(XVII-34)}$$

Entonces, una vez que el 50% de la cantidad equivalente se ha agregado la concentración de Cl^- es 0.05; como la solución es diluida, las actividades son iguales a las concentraciones y entonces el potencial del alambre de Ag es, usando (XVII-33)

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.05 = 0.2987V$$

De la misma forma, cuando agregamos el 90% de la cantidad equivalente (respecto de la concentración inicial de Cl^-), tenemos que la cantidad de $AgNO_3$ agregada es ahora:

$$\frac{90(0.1)}{100} = 0.09$$

De aquí que las concentraciones finales sean:

$$\begin{array}{ccccc} Cl^- & + & Ag^+ & \rightarrow & AgCl \\ 0.1 - 0.09 & & 0 & & 0.09 \end{array}$$

y el potencial del alambre de Ag, usando (XVII-33), sea:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.01 = 0.34\,V$$

Para 99% y 99.9%, el procedimiento para calcular el potencial es análogo. Los resultados son:

$$\frac{99(0.1)}{100} = 0.099 \qquad a_{Cl^-} = 0.001$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.001 = 0.399V$$

$$\frac{99.9(0.1)}{100} = 0.0999 \quad a_{Cl^-} = 0.0001$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+\,Ag} = 0.458\,V$$

Cuando hemos agregado el 100% de la cantidad equivalente:

$$[Ag^+] = [Cl^-] \;;\; K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2;\; [Ag^+] = 1.3038 \times 10^{-5}$$

Esto ocurre porque aunque hemos agregado el 100% de la cantidad equivalente $[Cl^-] \neq 0$. La ecuación (XVII-33) indica que el potencial de alambre de Ag es:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,Ag} = 0.222 - 0.059015 \log \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = 0.222 - 0.05915 \log \frac{1.7 \times 10^{-10}}{1.3038 \times 10^{-5}}$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.510V$$

Cuando agregamos el 100.1% de la cantidad equivalente, la cantidad de $AgNO_3$ que hemos agregado es:

$$\frac{100.1(0.1)}{100} = 0.1001$$

Es decir, se ha agregado (0.1001-0.1) = 0.0001 más delo que se requiere para precipitar todo el Cl^-. Como ya no existe Cl^- en la solución la única reacción que ocurre es:

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

para la cual la ecuación de Nernst es:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

Usando entonces, el hecho de que la concentración de Ag^+ presente es de 0.0001 (el resto precipitó con el Cl^-), el potencial del alambre de plata será:

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{0.0001} = 0.5629V$$

De igual manera para 101%, 110% y 150% de la cantidad equivalente añadida, el potencial es:

$$\frac{101(0.1)}{100} = 0.101 \qquad [Ag^+] = 0.101 - 0.1 = 0.001$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{0.001} = 0.6219V$$

$$\frac{110(0.1)}{100} = 0.11 \qquad [Ag^+] = 0.11 - 0.1 = 0.01$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.6809V$$

$$\frac{150(0.1)}{100} = 0.15 \qquad [Ag^+] = 0.15 - 0.1 = 0.05$$

$$\mathcal{E}_{Ag^+,\,Ag} = 0.7222V$$

Los resultados de esta valoración se resumen en la siguiente tabla:

% de la cantidad equivalente añadida ($AgNO_3$)	50	90	99	99.9	100	100.1	101	110	150
Potencial del alambre de Ag [V]	0.298	0.34	0.399	0.458	0.51	0.563	0.621	0.680	0.722

17-15. Expresar la reacción de la celda y calcular la fem de las siguientes celdas sin transferencia:

a) $Pt \mid H_2\ (p = 1\ atm) \mid HCl\ (a) \mid H_2\ (p = 0.5\ atm) \mid Pt$

b) $Zn \mid Zn^{2+}(a = 0.01) \,||\, Zn^{2+}(a = 0.1) \mid Zn$

a)La reacción de esta celda es:

$$H_2\ (p = 1\ atm) \rightarrow H_2\ (p = 0.5\ atm)$$

y empleando (17-70) del texto, la fem sin transferencia será:

$$\mathcal{E}_{st} = \frac{-RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{0.5}{1.0} = 0.0089V$$

b) En este caso la reacción de la celda es:

$$Zn^{2+}(0.01) \rightarrow Zn^{2+}(0.1)$$

y empleando (17-70) la fem sin transferencia toma el valor:

$$\mathcal{E}_{st} = \frac{-RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\mathcal{E}_{st} = \frac{-8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{0.01}{0.1} = 0.02957V$$

17-16. La fem de la celda con transferencia

$$H_2 \left| HCl(a_{\pm} = 0.009048) \right.\vdots\left. HCl(a_{\pm} = 0.01751) \right| H_2$$

a 25°C es 0.02802 *V*. La celda correspondiente sin transferencia tiene una fem de 0.01696 *V*. Calcular el número de transferencia del ion H^+ y el valor de potencial de unión.

La relación entre la fem con transferencia y sin transferencia es la fórmula (17-73) del texto:

$$\mathcal{E}_{ct} = 2t_+\mathcal{E}_{st}$$

donde t_+ es el número de transferencia. Sustituyendo valores:

$$t_+ = \frac{\mathcal{E}_{ct}}{2\mathcal{E}_{st}} = \frac{0.02802}{2(0.01696)} = 0.82606$$

Para el potencial de unión, empleando (17-71) del texto t

$$\mathcal{E}_u = \mathcal{E}_{ct} - \mathcal{E}_{st}$$

$$\mathcal{E}_u = 0.02802 - 0.01696$$

$$\mathcal{E}_u = 0.01106\ V$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ET SCIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

XVIII

Fenómenos superficiales

18-1. Un cm^3 de agua se divide en finas gotas con un radio de 10^{-5} cm. Si la tensión superficial del agua es de 72.8 dinas/cm, calcular la energía libre de esas gotitas en relación con la del agua.

La energía libre asociada a cada gota de agua será de acuerdo con la ecuación (18-1) del texto de Castellan:

$$G_s = \gamma A \qquad \text{(XVIII-1)}$$

Suponiendo que la forma de las gotas es esférica, tendremos:

$$G_s = \gamma 4\pi r^2 = 72.8 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} 4\pi(10^{-5})^2 \text{cm}^2 = 9.148 \times 10^{-8} \text{ dina-cm}$$

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \text{ cal/gota}$$

El número de gotas formadas a partir de un cm^3 de agua será:

$$\text{N° de gotas} = \frac{1 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{gota}}} = 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

y así la energía libre asociada con todas las gotas es:

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \frac{\text{cal}}{\text{gota}} \times 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

$$G_s = 0.520 \text{ cal}$$

18-2. En el tensiómetro de DuNouy se mide la fuerza requerida para levantar un anillo de alambre delgado que yace en la superficie de un líquido. Si el diámetro del anillo es de 1.0 cm y la fuerza para levantar el anillo, con la superficie del líquido unido a la periferia interna y externa del anillo, es de 677 dinas, ¿cuál es la tensión superficial del líquido?

La fuerza aplicada por unidad de longitud del alambre en contacto con el líquido es la tensión superficial. Por lo tanto, como el anillo está unido al líquido por dentro y por fuera, la longitud total en contacto será $2\pi D$ (dos veces la longitud de la circunferencia), y así tendremos:

$$\gamma = \frac{F}{l} = \frac{F}{2_{\pi D}} = \frac{677 \text{dinas}}{2_{\pi(1)}\ \text{cm}} = 107.75\ \text{dina/cm}$$

18-3. A medida que un vapor se condensa y una gotita crece de tamaño, la energía libre de la gotita varía con su tamaño. Para una masa de líquido, $G_{vap} - G_{liq} = \Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap}$ si ΔH_{vap} y ΔS_{vap} son independientes de la temperatura, tenemos $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_s$, donde T_s es la temperatura de ebullición. Si tomamos $G_{vap} = 0$, entonces $G_{liq} = -\Delta H_{vap}(1-T/T_s)$. Si G_{liq} y ΔH_{vap} se refieren a los valores por cm³ de líquido, entonces la energía libre total del volumen V de la masa líquida es $G' = VG_{liq} = -V\Delta H_{vap}(1 - T/T_s)$. Si hablamos de una gotita en vez de la masa líquida, entonces se debe adicionar a la expresión un término γA donde A es el área de las gotitas: $G' = -V\Delta H_{vap}(1 - T/T_s) + \gamma A$.

a) Demostrar que para una gotita esférica la energía libre es positiva cuando la gota es pequeña, luego pasa por un máximo y finalmente disminuye rápidamente a medida que el radio aumenta. Si $T < T_s$, ¿qué valor del radio r es $G' = 0$? Demostrar que para valores muy grandes de r, G' es negativa. Teniendo en cuenta que escogemos $G_{vap} = 0$, ¿qué radio debe tener la gota antes de que pueda crecer espontáneamente por la condensación del vapor?

b) Para el agua $\gamma = 73$ erg/cm², $\Delta H_{vap} = 540$ cal/gm, la densidad es igual a la unidad. ¿Qué radio debe tener una gotita de agua a 25°C antes de que comience a crecer espontáneamente?

---

a) Para una gota esférica,

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

y

$$A = 4\pi r^2$$

por lo tanto

$$G' = -\Delta H'_{vap}(1 - T/T_o)\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2$$

Cuando $r << 1$ el término $r^2 >> r^3$ y $G' > 0$. El máximo ocurrirá cuando

$$\frac{dG'}{dr} = 0 = -\Delta H'_{vap}(1 - T/T_o)\,4\pi r^2 + \gamma\, 8\pi r$$

que corresponde a

$$r' = \frac{2\gamma}{\Delta H'_{vap}(1 - T/T_o)}$$

Para este valor de r se obtiene que

$$G'' = \frac{16\pi\,\gamma^3}{\Delta G'^2_{vap}(1 - T/T_o)^2} > 0,$$ a partir de este valor G' decrece

El valor de r para el cual $G' = 0$ lo obtenemos a partir de la ecuación

$$G' = 0 = -\Delta H'_{vap}(1 - T/T_o)\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma\, 4\pi\, r^2$$

de donde, despejando r se obtiene que.

$$r'' = \frac{3\gamma}{\Delta H'_{vap}(1 - T/T_o)}$$

A partir de este valor $G' < 0$ y la gota crecerá espontáneamente.

b) A partir de los resultados obtenidos en el inciso anterior, vemos que el radio que debe tener la gota para empezar a crecer espontáneamente es:

$$r'' = \frac{(3)(73)}{(540 \times 4.184 \times 10^7)(1 - \frac{298.15}{373.15})} = 4.82 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

40-6. La densidad del Hg es 13.5 gm/cm³ y γ = 480 dina/cm. ¿Cuál sería la depresión capilar del Hg en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interior, si se supone que $\theta = 180°$? Despreciar la densidad del aire.

Utilizaremos la ecuación (18-9) del texto de Castellan

$$\gamma \cos \Theta = \frac{1}{2} (\varrho_2 - \varrho_1)\, grH \qquad \text{(XVIII-2)}$$

donde H es el ascenso capilar y $-h = H$ es la depresión capilar, por lo tanto, despejando H y reemplazándola por $-h$ obtenemos que

$$h = -\frac{2\gamma \cos \Theta}{(\varrho_2 - \varrho_1)\, gr} = -\frac{2(480)\ \cos(180°)}{(13.5 - 0)980(.1/2)}$$

$$h = 1.45 \text{ cm} = 14.5 \text{ mm}$$

18-5. En un tubo de vidrio, el agua presenta un ascenso capilar de 2 cm. Si $\varrho = 1$ gm/cm³ y $\gamma = 73$ dinas/cm, calcular el diámetro del tubo ($\theta = 0°$).

A partir de la ecuación (XVIII-2) tenemos que:

$$D = 2r = \frac{4\gamma \cos\Theta}{(\varrho_2 - \varrho_1)\, gH} = \frac{4(73)\ \cos 0°}{(1 - 0)(980)(2)}$$

$$D = 0.149 \text{ cm} = 1.49 \text{ mm}$$

18-6. La densidad del ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$, es 0.85 gm/cm³. La molécula ocupa un área de 20.5 Å² en una película superficial empaquetada al máximo. Calcular la longitud de la molécula.

La longitud de la molécula de ácido esteárico estará dada por la relación:

$$l = V/A$$

donde V es el volumen y A el área. Para calcular el volumen de una molécula a partir de la densidad tenemos que:

$$0.85 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \times \frac{1}{284 \text{ gr/mol}} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{molec}}{\text{mol}} = 1.803 \times 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3}$$

$$= 1.803 \times 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3} \times \frac{(10^{-8} \text{ cm})^3}{\text{Å}^3} = 1.803 \times 10^{-3} \frac{\text{molec}}{\text{Å}^3}$$

y por lo tanto el volumen por molécula será igual al inverso de esta cantidad, es decir,

$$V = \frac{1}{1.803 \times 10^{-3}} \frac{\text{Å}^3}{\text{molec}} = 554.739 \frac{\text{Å}^3}{\text{molec}}$$

Así, la longitud de la molécula será igual a:

$$l = \frac{V}{A} = \frac{554.739}{20.5} = 27.06 \text{ Å}$$

18-7. El número de centímetros cúbicos de metano, en condiciones estándar de presión y temperatura, adsorbidos por un gramo de carbón de leña a 0°C y diferentes presiones es:

p, cm Hg	10	20	30	40
cm^3 adsorbidos	9.75	14.5	18.2	21.4

Representar gráficamente los datos aplicando la isoterma de Freundlich y determinar las constantes k y $1/n$.

La isoterma de Freundlich está dada por la ecuación (18-22) del texto de Castellan y Ilan

$$m = kc^{1/n} \qquad \text{(XVIII-3)}$$

en donde m son los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente y C es la concentración.

La constante k tomará diferentes valores según las unidades que se utilicen. En este caso, lo más simple es expresar la concentración por medio de la presión de equilibrio en cm de Hg y m como el volumen de metano adsorbido en 1 g de carbón de leña, pues de esta forma podemos utilizar directamente los datos de la tabla. Bajo estas condiciones las unidades de k serán:

$$k = \frac{m}{c^{1/n}} \qquad \frac{[\text{cm}^3/\text{gr}]}{[\text{cm de Hg}]^{1/n}}$$

y la ecuación (XVIII-3) se convierte en

$$v = kp^{1/n}$$

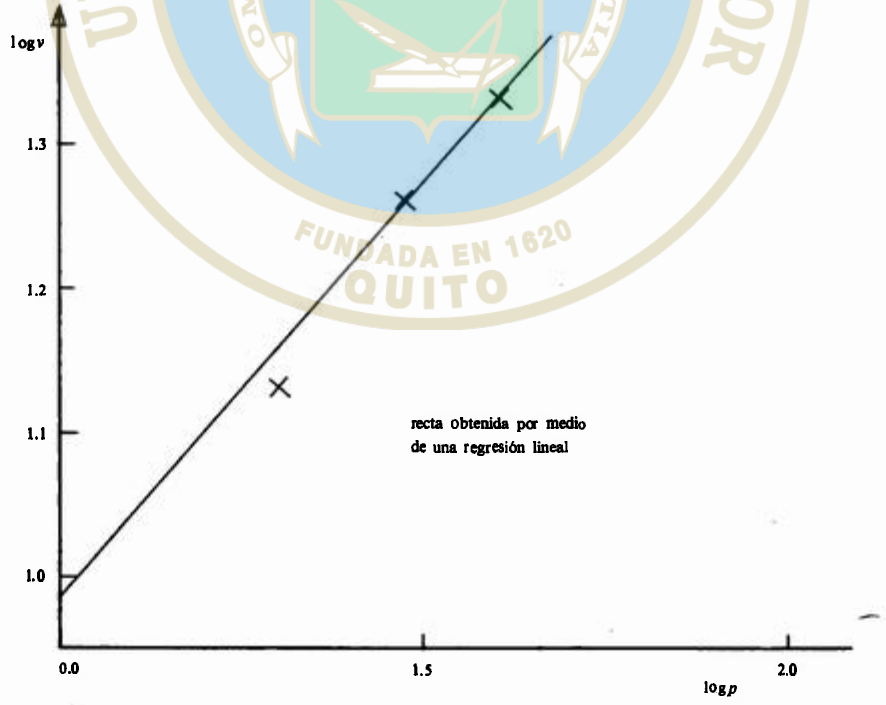
Esta ecuación implica que la gráfica de log v contra log p es una línea recta con pendiente $1/n$ y ordenada al origen log k. Nos damos cuenta, al elaborar la gráfica, que los cuatro puntos no caen perfectamente en la línea recta, por lo que es necesario seguir el procedimiento de regresión líneal descrito en el problema (5-9). Así, utilizando las ecuaciones (V-24) y (V-25) tenemos que

$$x = \log p$$
$$y = \log v$$
$$n = 4$$
$$\Sigma x = 5.380$$
$$\Sigma y = 4.740$$
$$\Sigma x^2 = 7.440$$
$$\Sigma(xy) = 6.491$$

$$\frac{1}{n} = b = \frac{4(6.491) - (5.380)(4.740)}{4(7.440) - (5.38)^2} = 0.568$$

$$\log k = a = \frac{1}{4}[4.740 - 0.568(5.38)] = 0.421$$

$$k = 2.637$$



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

18-8. a) La adsorción de cloruro de etilo en una muestra de carbón de madera a 0°C y diferentes presiones es

p, cm Hg	2	5	10	20	30
gramos adsorbidos	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

Empleando la isoterma de Langmuir, determinar la fracción de superficie cubierta para cada presión.

b) Si el área de la molécula de cloruro de etilo es de 10 $Å^2$, ¿Cuál es el área del carbón de madera?

La isoterma de Langmuir se define por la ecuación (18-24) y (18-26) del texto de Castellan

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XVIII-4)}$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKp} \qquad \text{(XVIII-5)}$$

donde θ es la fracción de superficie cubierta, K es la constante de equilibrio para la adsorción, b es una constante y m es la masa de sustancia adsorbida.

Representando gráficamente $1/m$ contra $1/p$ se pueden determinar las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de la línea. Conociendo K, podemos calcular la fracción de superficie cubierta por medio de la ecuación (XVIII-4). De la gráfica, vemos que es necesario aplicar el método de regresión lineal, por lo tanto

$$x = 1/p \qquad y = 1/m$$

$$n = 5$$
$$\Sigma x = 0.883$$
$$\Sigma y = 1.250$$
$$\Sigma x^2 = 0.3056$$
$$\Sigma(xy) = 0.261$$

y así

$$\frac{1}{Kb} = \frac{5(0.261) - (0.883)(1.25)}{5(0.3036) - (0.883)^2} = 0.273$$

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{5}[1.25 - (0.273)(0.883)] = 0.2018$$

Combinando estos dos resultados obtenemos

$$b = 4.96$$

$$K = 0.739$$

y sustituyendo este valor en la ecuación (XVIII-4) tenemos para cada presión

p	Θ
2	0.596
5	0.787
10	0.881
20	0.937
30	0.957

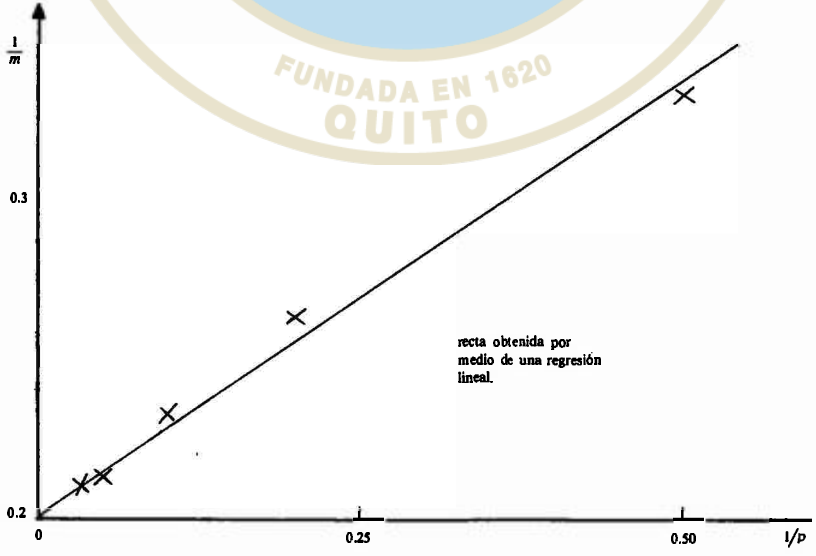
b) Como θ es la fracción de superficie cubierta, tendremos

$$\Theta = A_A / A_T$$

donde A_A es el área cubierta del carbón de madera y A_T es el área total del carbón de madera.

El área cubierta podemos calcularla a partir de la relación

$$A_A = \frac{m_A N_o}{M_A} A_A'$$



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

donde M_A es la masa de A adsorbida, No es el número de Avogadro, M_A es el peso molecular de la sustancia adsorbida y A'_A es el área de una molécula adsorbida.

Es fácil entender esta relación si nos damos cuenta que $m_A\, No/M_A$ es el número de moléculas adsorbidas. Por lo tanto si multiplicamos el área que ocupa una molécula por el número de moléculas adsorbidas, obtendremos el área cubierta. Despejando A_T de la primera ecuación y sustituyendo A_A,

$$A_T = \frac{A_A}{\Theta} = \frac{m_A N_o A'_A}{M_A\, \Theta}$$

y como

$$m_A = b\Theta$$

$$A_T = \frac{N_o b A'_A}{M_A} = \frac{(6.023 \times 10^{23})(4.96)(10)(10^{-8})_2}{64.45}$$

$$A_T = 4.64 \times 10^7 \text{ cm}^2$$

---

18 9. Considerando la deducción de la isoterma de Langmuir sobre la base de una reacción química entre un gas y una superficie, demostrar que si un gas diatómico és adsorbido en forma atómica en la superficie, entonces $\theta = K^{1/2}p^{1/2}/(1 + K^{1/2}p^{1/2})$.

Si describimos el proceso de adsorción por medio de una ecuación química, tendremos

$$A_2(g) + 2S = 2AS$$

Esto nos dicen que el gas es diatómico pero se adsorbe en forma atómica. Es decir, al adsorberse se rompe en dos átomos; cada uno de ellos ocupa un lugar en la superficie. Deesta manera la constante de equilibrio la expresamos como

$$K = \frac{x^2_{AS}}{x^2_S p}$$

donde x_{AS} es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie, x_S es la fracción molar de sitios libres en la superficie y p es la presión del gas.

Como

$$\Theta = x_{AS} \qquad \text{y} \qquad (1 - \Theta) = x_S$$

tenemos que

$$K = \frac{\Theta^2}{(1 - \Theta)^2 p}$$

Despejando obtenemos

$$\Theta = \frac{K^{1/2} p^{1/2}}{(1 + K^{1/2} p^{1/2})}$$

que es lo que queríamos demostrar.

18-10. Una emulsión de tolueno en agua se prepara vertiendo una solución alcohólica de tolueno en agua. El alcohol se difunde en el agua y deja el tolueno en gotas divididas finamente. Si en 10 g de agua se vierte 10 g de una solución que contiene 15% de etanol y 85% de tolueno en su peso, se forma una emulsión espontáneamente. La tensión interfacial entre las gotitas suspendidas del tolueno y la mezcla de alcohol-agua es de 36 dinas/cm; el diámetro promedio de las gotitas es de 10^{-4} cm y la densidad del tolueno es de 0.87 g/cm^3. Calcular el aumento de energía libre asociado con la formación de las gotitas. Comparar este aumento con la energía libre de la mezcla de alcohol y agua a 25°C.

El aumento de energía libre asociado con la formación de cada gota es, de acuerdo con la ecuación (XVIII-1)

$$\Delta G_i' = \gamma A = \gamma 4\pi r^2 = 36 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} 4\pi(\frac{1}{2} \times 10^{-4})^2 \text{ cm}^2$$

$$= 1.131 \times 10^{-6} \text{ joules/gota}$$

$$= 2.703 \times 10^{-14} \text{ cal/gota}$$

Para calcular el número de gotas formadas calculamos el volumen de tolueno en la mezcla

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{(10)(0.85) \text{ gr}}{0.87 \text{ gr/cm}^3} = 9.77 \text{ cm}^3 \text{ de tolueno}$$

y

$$N_G = \text{número de gotas} = \frac{9.77 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3}\pi(\frac{1}{2} \times 10^{-4})^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{gota}}} = 1.866 \times 10^{13} \text{ gotas}$$

por lo tanto, el aumento total de energía libre asociado a la formación de gotas es

$$\Delta G_s = \Delta G_s N_G = 2.703 \times 10^{-14} \frac{\text{cal}}{\text{gota}} 1.866 \times 10^{13} \text{ gotas} = 0.5044 \text{ cal}$$

El aumento en energía libre de una mezcla está dado por la ecuación (11-16) del texto de Castellan

$$\Delta G_{mez} = NRT \sum_i x_i \ln x_i$$

donde N es el número total de moles en la mezcla y x_i es la fracción mol de cada componente.
Así,

$$n_{H_2O} = \frac{10 \text{ gr}}{18 \text{ gr/mol}} = 0.5555$$

$$n_{EtOH} = \frac{10(0.15) \text{ gr}}{46 \text{ gr/mol}} = 0.0326$$

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{EtOH}} = \frac{0.5555}{0.5881} = 0.9437$$

$$x_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{H_2O} + n_{EtOH}} = \frac{0.0326}{0.5881} = 0.0563$$

y por lo tanto

$$\Delta G_{mez} = (0.5881) \text{ moles } (1.9872) \frac{\text{cal}}{\text{mol°K}} (298°\text{K})$$

$$\times [0.9437 \ln 0.9437 + 0.0563 \ln 0.0563]$$

$$= 74.58 \text{ cal}$$

El cambio en energía libre asociado a la formación de las gotitas es despreciable frente al cambio en energía libre de la mezcla.

XIX

Estructura de la materia

19-1. Calcular la densidad de energía de la radiación en una cavidad a 100°K, 300°K y 1000°K.

De acuerdo a la ecuación (19-3) del texto de Castellan, la densidad de energía en una cavidad es

$$u = \alpha T^4 \qquad \text{(XIX-1)}$$

con $\alpha = 7.569 \times 10^{-15}$ erg cm^{-3} °K^{-4}. Lo que debemos hacer es simplemente sustituir valores.

a) 100°K

$$u = (7.569 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3}\text{°K}^{-4})(100\text{°K})^4 =$$

$$u = 7.569 \times 10^{-7} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

b) En forma enteramente similar, para 300°K el resultado es

$$u = 6.131 \times 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

c) Finalmente, para 1000°K

$$u = 7.569 \times 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

19-2. a) En una cavidad a 1000°K, determinar qué fracción de la densidad de energía es proporcionada por la luz en la región entre 7800 y 8000 Å.
b) Repetir los cálculos para 2500°K.

La densidad de energía de la radiación en una cavidad está dada por la ecuación (XIX-1). Aquella correspondiente a una cierta longitud de onda, expresada por unidad de longitud de onda, es

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \qquad \text{(XIX-2)}$$

que es precisamente la ecuación (19-6) del texto de Castellan.

Para evaluar la densidad de energía para λ entre 7800 y 8000 Å es necesario evaluar la integral

$$I = \int_{7800}^{8000} u_\lambda d\lambda \qquad \text{(XIX-3)}$$

Sustituyendo en (XIX-3) la expresión (XIX-2) y los valores para π, h, c y k.

$$I = \int_{7.8 \times 10^{-5}}^{8 \times 10^{-5}} \frac{4.99184 \times 10^{-15}\, d\lambda}{\lambda^5 (e^{1.43881/\lambda T} - 1)}$$

Aparentemente la evaluación de esta integral no es sencilla, pero puede hacerse una aproximación. Para el intervalo de longitudes de onda para el cual se integra, λ es del orden de 8×10^{-5} cm. Además, tanto en el inciso a) como en el b) las temperaturas son del orden de miles de grados. Por lo tanto, la exponencial del denominador toma valores alrededor de $e^{18} \simeq 6 \times 10^7$, de donde es claro que el factor unidad que se resta en el denominador puede despreciarse. Es decir, en vez de evaluar dicha integral, con una mínima aproximación puede sustituirse por la siguiente

$$I = \int_{7.8 \times 10^{-5}}^{8 \times 10^{-5}} \frac{4.99184 \times 10^{-15}\, d\lambda}{\lambda^5 e^{1.43881/\lambda T}} \qquad \text{(XIX-4)}$$

Para evaluar (XIX-4) haremos primero el cambio de variable

$$x = \frac{1}{\lambda} \text{ y entonces como } \frac{dx}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2} = -x^2,$$

$$d\lambda = -\frac{dx}{x^2}$$

Lo que sustituido en (XIX-4) conduce a

$$I = -b \int_{1/7.8 \times 10^{-5}}^{1/8 \times 10^{-5}} x^3 e^{ax} dx$$

donde $$b = 4.9918 \times 10^{-15}, a = \frac{-1.4388}{T}. \qquad \text{(XIX-5)}$$

De una tabla de integrales, obtenemos

$$I = -b\left[\frac{e^{ax}}{a^4}(a^3x^3 - 3a^2x^2 + 6ax - 6)\right]_{12820.5}^{12500} \qquad \text{(XIX-6)}$$

a) $T = 1000°K$

Para esta temperatura, de (XIX-5), $a = -1.4388 \times 10^{-3}$, lo que sustituido en (XIX-6) conduce a

$$I = \frac{-4.9918 \times 10^{-15}}{(-1.4388 \times 10^{-3})^4}\left\{e^{12500(-1.4388 \times 10^{-3})}\left[(-1.4388 \times 10^{-3})^3(12500)^3 - 3(-1.4388 \times 10^{-3})^2(12500)_2 + 6(-1.4388 \times 10^{-3})(12500) - 6\right] - e^{(12820.5)(-1.4388 \times 10^{-3})}\left[(-1.4388 \times 10^{-3})^3(12820.5)^3 - 3(-1.4833 \times 10^{-3})^2(12820.5)_2 + 6(-1.4833 \times 10^{-3})(12820.5) - 6\right]\right\}$$

Realizando operaciones,

$$I = 1.1648 \times 10^{-3}\{1.5458 \times 10^{-8}(-6901.86) - 9.7474 \times 10^{-9}(-7414.08)\}$$

$$I = 4.009 \times 10^{-8}\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

Esta es la densidad de energía de la radiación con la longitud de onda entre 7800 y 8000 Å, y para obtener a qué fracción de la densidad total de energía corresponde, ésta última debe calcularse de (XIX-1):

$$u = (7.569 \times 10^{-15})(1 \times 10^3)^4 = 7.569 \times 10^{-3}\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

Finalmente, la fracción de densidad se obtiene mediante el cociente

$$f_{1000} = \frac{I}{u} = \frac{4.009 \times 10^{-8}}{7.569 \times 10^{-3}} = 5.297 \times 10^{-6}$$

b) $T = 2500°K$. En este caso, de (XIX-5), $a = -5.755 \times 10^{-4}$. Haciendo sustituciones y operaciones en la ecuación (XIX-6) llegamos ahora al resultado

$$I = 2.224 \times 10^{-3}\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

La densidad total de energía a esta temperatura es

$$u = (7.569 \times 10^{-15})(2.5 \times 10^{+3})^4 = 0.2957$$

La fracción de densidad de energía es

$$f_{2500} = \frac{I}{u} = \frac{2.224 \times 10^{-3}}{0.2957} = 7.523 \times 10^{-3}$$

19-3. ¿A qué longitud de onda se presenta el máximo para la función de distribución de la densidad de energía de un cuerpo negro si a) $T = 300°K$ b) $T = 500°K$?

Emplearemos la ecuación (19-12) del texto:

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{4.965\ k} \qquad \text{(XIX-7)}$$

Despejando λ_{max} y sustituyendo valores tenemos

a) $T = 300°K$

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4.965\ kT} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg seg})(2.99793 \times 10^{10}\ \text{cm/seg})}{4.965(1.38044 \times 10^{-16}\ \text{erg/°K})(300°K)}$$

$$\lambda_{max} = 9.659 \times 10^{-4}\ \text{cm}$$

b) $T = 500°K$

$$\lambda_{max} = 5.797 \times 10^{-4}\ \text{cm}$$

19-4. Si la función de distribución de la densidad de energía tiene un máximo para 6000 Å, ¿Cuál debe ser la temperatura?

Procederemos a emplear (XIX-7) pero despejando ahora T

$$T = \frac{hc}{4.965\ k\lambda_{max}} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg seg})(2.99793 \times 10^{10}\ \text{cm/seg})}{4.965(1.38044 \times 10^{-6}\ \text{erg/°K})(6 \times 10^{-5}\ \text{cm})}$$

$$T = 4831.4°K$$

19-5. Para sacar un electrón del interior del platino se necesitan 5 *eV*. ¿Cuál es la frecuencia mínima de la luz para que se observe el efecto fotoeléctrico?

Por definición, la función trabajo del platino es 5 *eV*. Existe una relación directa entre esta función trabajo, w, y la frecuencia crítica para que empiece a observarse el efecto fotoeléctrico:

$$w = h\nu_o \qquad \text{(XIX-8)}$$

Sustituyendo valores y transformando a las unidades adecuadas la función trabajo obtenemos

$$\nu_o = \frac{w}{h} = \frac{5eV}{6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg seg}} \left(\frac{1.6021 \times 10^{-12}\ \text{erg}}{1\ eV} \right) = 1.21 \times 10^{15}\ \text{seg}^{-1}$$

19-6. Cuando un electrón es sometido a una diferencia de potencial de un voltio, adquiere una energía de un electrón-voltio. ¿Qué diferencia de potencial es necesaria para que un electrón adquiera una longitud de onda de 1 Å?

Podemos combinar la definición de energía cinética

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

y la relación de De Broglie (ecuación (19-25) del texto),

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ o bien, despejando } p,\ p = \frac{h}{\lambda},$$

para expresar la energía cinética del electrón en función de su longitud de onda asociada como:

$$E_c = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \qquad \text{(XIX-9)}$$

Sustituyendo valores en (XIX-9) y transformando a *eV*, tenemos

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg seg})^2}{2(9.108 \times 10^{-28}\ \text{gm})(1 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2} \left(\frac{1\ eV}{1.6021 \times 10^{-12}\ \text{erg}} \right) = 150.49 eV$$

Por lo tanto, la diferencia de potencial que se requiere es de 150.49 volts ya que con un volt la energía cinética que adquiriría sería, de acuerdo al enunciado, de un *eV*.

19-7. ¿Qué diferencia de potencial se necesita para que un protón adquiera una longitud de onda de 1 Å?

Volviendo a emplear (XIX-9) pero ahora con la masa del protón:

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{2(1.67 \times 10^{-24} \text{ g})(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}} \right) = 0.082 \text{ eV}$$

Debido a que el protón tiene, en valor absoluto, la misma carga que el electrón, la diferencia de potencial necesaria sería de .082 volts.

19-8. ¿Cuál es la longitud de onda de una esfera, $m = 10$ g y $v = 10$ cm/seg?

Emplearemos la relación de De Broglie $\lambda = h/mv$ y sustituiremos valores:

$$\lambda = \frac{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg}}{10 \text{ g}(10 \text{ cm/seg})}$$

$$\lambda = 6.6252 \times 10^{-29} \text{ cm}$$

19-9. ¿Cuál es la energía cinética de un electrón cuya longitud de onda es 100 Å?

Aprovechando la relación (XIX-9) y sustituyendo valores, tenemos

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{2(9.108 \times 10^{-28} \text{ g})(1 \times 10^{-6} \text{ cm})^2} = 2.41 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

Por el , obtenemos

$$E_c = 2.41 \times 10^{-14} \text{ erg} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}} \right) = 0.015 \text{ eV}$$

19-10. Utilizar el valor de D, dado por la ecuación (19-27), en la ecuación (19-26) y probar la ecuación (19-29).

Sustituyendo (19-27):

$$D = \Psi(x, y, z)\, e^{i2\pi\nu t}$$

en (19-26):

$$\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 D}{\partial t^2}$$

obtenemos

$$e^{i2\pi\nu t}\left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}\right] = \frac{1}{v^2}\Psi\frac{\partial^2 e^{i2\pi\nu t}}{\partial t^2}$$

Evaluando la segunda derivada parcial del lado derecho y cancelando a ambos lados de la ecuación el factor $e^{i2\pi\nu t}$,

$$\left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}\right] = -\frac{4\pi\nu^2}{v^2}\Psi$$

que es la ecuación (19-29), como deseaba demostrarse.

11. Deducir la ley del desplazamiento de Wein mediante la ecuación (19-11).

Tenemos que encontrar el máximo de u_λ (ecuación (XIX-2)), para lo cual es una condición necesaria

$$\frac{d}{d\lambda}(u_\lambda) = 0$$

$$\frac{d}{d\lambda}\left[\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right)\right] = 0$$

Haciendo la derivación obtenemos, después de hacer las cancelaciones necesarias,

$$\frac{hc}{\lambda kT}\, e^{hc/\lambda kT} - 5(e^{hc/\lambda kT} - 1) = 0$$

Sea

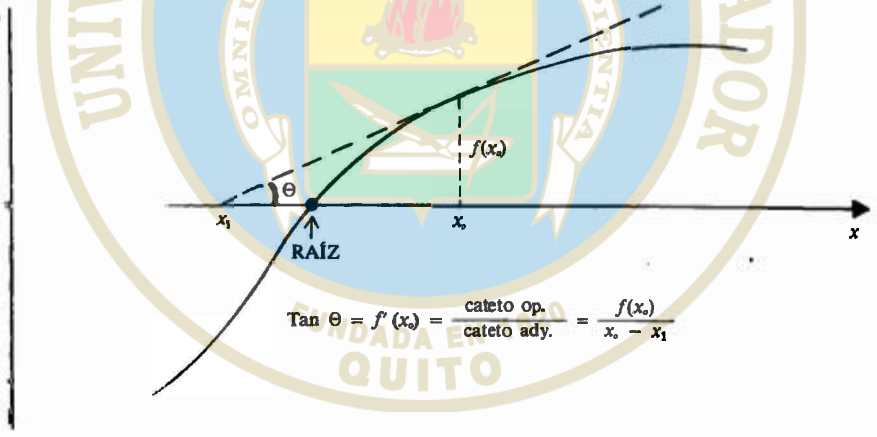
$$x = \frac{hc}{\lambda kT} \qquad \ldots \text{(XIX-10)}$$

Entonces la ecuación a resolver es

$$f(x) = xe^x - 5(e^x - 1) = 0 \qquad \ldots \text{(XIX-11)}$$

La cual no podemos despejar a la variable x, y por ello es necesario emplear un procedimiento numérico.

Emplearemos para este problema el procedimiento de Newton-Raphson para encontrar la raíz de la ecuación (XIX-11). En éste método, a partir de un valor estimado de x (valor inicial), se obtiene una corrección Δx, tal que $x + \Delta x$ se acerca cada vez más a la raíz de la ecuación. En la figura se ilustra el procedimiento,



La cantidad x_1 se obtiene a partir de la inicial $x = x_0$ en el lugar donde la tangente corta al eje x. De la figura es claro que

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

El procedimiento continúa repitiendo el argumento pero ahora a partir de x_1, es decir

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

$$\vdots$$

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \qquad \text{(XIX-12)}$$

hasta que $f(x_n)$ sea tan cercana a cero como se desee. Hay que aclarar que éste procedimiento no es infalible y que pueden presentarse, en casos especiales, problemas de convergencia.

En nuestro caso, para $f(x)$ de (XIX-11), la derivada es

$$f'(x) = xe^x - 4e^x \qquad \text{(XIX-13)}$$

Para estimar x_o, e iniciar la iteración, es conveniente conocer un valor próximo a la verdadera raíz. En nuestro caso, mediante la evaluación de $f(x)$ para unos cuantos enteros (por supuesto, positivos), nos damos cuenta que un buen valor para iniciar es $x_o = 5$, pues f cambia de signo entre $x = 4$ y $x = 5$.

x	$f(x)$
1	—5.873
2	—17.167
3	—35.171
4	—49.982
5	5.0

De (XIX-11), es claro que si x es algo grande, $e^x - 1 \simeq e^x$, en cuyo caso la raíz de la ecuación estaría cercana al 5.

Mediante la fórmula iterativa (XIX-12), empleando (XIX-11) y (XIX-13), arribamos, en unas cuantas iteraciones, a la raíz deseada:

$$x_1 = 5. - \frac{5.0}{1413.41} = 4.9663$$

$$x_2 = 4.9663 - \frac{0.1656}{138.66} = 4.9651$$

Como $f(4.9651) = 0.002$ puede detenerse aquí el proceso, aunque una iteración adicional lleva a $x = 4.965114$, valor para el cual $f(4.965114) = -0.000032$.

Por lo tanto, de (XIX-10), el valor máximo de la longitud de onda para una dada temperatura es el que satisface la relación

$$4.9651 = \frac{hc}{\lambda_{max} kT}$$

que es la ley de Wein.

XX

Introducción a los estudios mecánico-cuánticos

20-1. Demuestre que la función Ae^{ax} es una función propia del operador diferencial, (d/dx).

Aplicando el operador a la función, tenemos

$$\frac{d}{dx}(Ae^{ax}) = a(Ae^{ax})$$

de donde es propia del operador (d/dx), con valor propio a.

20-2. Si $f = x^n$, demuestre que $x(df/dx) = nf$ y que, por consiguiente, f es una función propia del operador $x(d/dx)$.

$$f(x) = x^n$$

Aplicando el operador a $f(x)$, tenemos

$$x(df/dx) = x(nx^{n-1}) = nx^n = nf(x)$$

que es lo que se quería demostrar. El valor propio es n.

20-3. Determine el conmutador de los operadores x^2 y d^2/dx^2.

Por definición del conmutador de dos operadores:

$$[x^2,\ d^2/dx^2] = x^2\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2}x^2 \qquad \text{(XX-1)}$$

Aplicando este conmutador a una función arbitraria $f(x)$,

$$(x^2\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2}x^2)f = x^2\frac{d^2f}{dx^2} - \frac{d^2x^2f}{dx^2} = x^2\frac{d^2f}{dx^2} - x^2\frac{d^2f}{dx^2} -$$

$$- 2(2x)\frac{df}{dx} - 2f = -2f - 4x\frac{df}{dx} = (-2 - 4x\frac{d}{dx})f$$

y ya que f es cualquier función de x, el operador $-2 - 4x(d/dx)$ tiene el mismo efecto que el conmutador (XX-1), así que

$$[x^2,\ d^2/dx^2] = -2 - 4x\frac{d}{dx}$$

20-4. Considere la ecuación diferencial $d^2u/dx^2 + k^2u = 0$. Muestre que las dos soluciones posibles son $u_1 = \text{sen } kx$ y $u_2 = \cos kx$. Demuestre que si a_1 y a_2 son constantes, $a_1u_1 + a_2u_2$ también es solución.

Ya que $(d^2/dx^2)\ \text{sen } kx = -k^2 \text{ sen } kx$ y que

$(d^2/dx^2)\cos kx = -k^2 \cos kx$, tanto u_1 como u_2

satisfacen la ecuación diferencial, es decir,

$$d^2u_1/dx^2 + k^2u_1 = 0$$

$$d^2u_2/dx^2 + k^2u_2 = 0$$

Multiplicando la primera de estas ecuaciones por a_1 y la segunda por a_2 y sumando ambas, tenemos

$$(d^2/dx^2)(a_1u_1 + a_2u_2) + k^2(a_1u_1 + a_2u_2) = 0$$

de donde se demuestra que cualquier combinación lineal de u_1 y u_2 es también solución de la ecuación diferencial.

20-5. Demuestre que en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$ los polinomios $P_0(x) = a_0$, $P_1(x) = a_1 + b_1x$, $P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x_2$ son los primeros miembros de un conjunto de funciones ortonormales. Evalúe las constantes a_0, a_1, b_1, . . . , etc.

Los polinomios P_0, P_1, y P_2 deben ser ortogonales entre sí y además deben de estar normalizados, ambas condiciones en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$, lo cual implica que

$$\int_{-1}^{1} P_n(x)P_k(x)dx = \delta_{nk} \qquad n,k = 0,1,2\ldots \qquad \text{(XX-2)}$$

La ecuación (XX-2) es, en realidad, un conjunto de seis ecuaciones independientes, a partir de las cuales pueden obtenerse los valores de las constantes a_0, a_1, a_2, b_1, b_2 y c_2. Las ecuaciones son: tres de normalización:

$$\int_{-1}^{1} P_0^2(x)dx = 1 \qquad \int_{-1}^{1} P_1^2(x)dx = 1 \qquad \int_{-1}^{1} P_2^2(x)dx = 1$$

y tres de ortogonalidad:

$$\int_{-1}^{1} P_0(x)P_1(x)dx = 0 \qquad \int_{-1}^{1} P_0(x)P_2(x)dx = 0 \qquad \int_{-1}^{1} P_1(x)P_2(x)dx = 0$$

Sustituyendo en estas seis relaciones los polinomios $P_0(x)$, $P_1(x)$ y $P_2(x)$ del enunciado, obtenemos:

a_0 $\sqrt{1/2}$ de la primera ecuación de normalización
a_1 0 de la primera relación de ortogonalidad
b_1 $\sqrt{3/2}$ de la segunda ecuación de normalización
a_2 $c_2/3$ de la segunda ecuación de ortogonalidad
b_2 0 de la tercera relación de ortogonalidad y
$a_2^2 + 2a_2c_2/3 + c_2^2/5 = 1/2$ de la última condición de normalización. La solución simultánea de las dos ecuaciones que tenemos en a_2 y c_2 lleva a

$$a_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$$

$$c_2 = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$$

Entonces, los tres polinomios ortonormales son:

$$P_0(x) = \sqrt{1/2}$$

$$P_1(x) = \sqrt{3/2}\, x$$

$$P_2(x) = \sqrt{\frac{5}{2}}\left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)$$

20-6. Demuestre que en el intervalo $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ las funciones $e^{in\varphi}$, donde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ forman un conjunto ortogonal.

La condición de ortogonalidad en el intervalo citado es, para $m \neq n$:

$$\int_0^{2\pi} (e^{in\varphi})^* e^{im\varphi}\, d\varphi = 0$$

Evaluando la integral, el resultado es

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\varphi}\, d\varphi = \frac{1}{i(m-n)}\left[e^{i(m-n)2\pi} - 1\right]$$

Pero ya que m y n son enteros diferentes, $(m\text{-}n)$ es también un entero diferente de cero y ya que

$$e^{i(m-n)2\pi} = \cos(m-n)2\pi + i\,\mathrm{sen}(m-n)2\pi$$

la ortogonalidad de las funciones sigue de que el coseno de un múltiplo de veces 2π es la unidad y el seno de un múltiplo entero de veces 2π vale cero.

20-7. Los operadores para las componentes del momentum angular son:

$$\mathbf{M}_x = -ih\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),\quad \mathbf{M}_y = -ih\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),\quad \mathbf{M}_z = -ih\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Demostrar que: $\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_x = ih\,\mathbf{M}_z$ y $\mathbf{M}^2\mathbf{M}_z = \mathbf{M}_z\mathbf{M}^2$

donde $\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}^2_x + \mathbf{M}^2_y + \mathbf{M}^2_z$. Deduzca las reglas correspondientes de conmutación para $\mathbf{M}_y$ y $\mathbf{M}_z$, para $\mathbf{M}_x$ y $\mathbf{M}_z$, y para $\mathbf{M}^2$ con $\mathbf{M}_x$ y con $\mathbf{M}_y$.

Sustituyendo $\mathbf{M}_x$ y $\mathbf{M}_y$ del enunciado, obtenemos primero el producto $\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y$:

$$\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) =$$

$$\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial x} - y\frac{\partial}{\partial z}x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}z\frac{\partial}{\partial x} + z\frac{\partial}{\partial y}x\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad \text{(XX-3)}$$

Similarmente, para el producto conmutado:

$$\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x = -\hbar^2\left(z\frac{\partial}{\partial x}y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}z\frac{\partial}{\partial y} - x\frac{\partial}{\partial z}y\frac{\partial}{\partial z} + x\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial y}\right) \quad \text{(XX-4)}$$

Restando (XX-3) y (XX-4) para obtener el conmutador $[\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y]$ y simplificando, obtenemos:

$$[\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y] = \hbar^2\left[y\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial z}z - z\frac{\partial}{\partial z}\right) + x\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z}z\right)\right]$$

Ahora bien, el conmutador de $\partial/\partial z$ y z es un operador unidad pues

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}z - z\frac{\partial}{\partial z}\right)f = z\frac{\partial f}{\partial z} + f - z\frac{\partial f}{\partial z} = 1f \text{ y entonces}$$

$$[\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y] = \hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

Reagrupando esta ecuación para hacer visible el operador de la componente z encontramos al resultado deseado:

$$[\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y] = i\hbar\left\{-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right\} = i\hbar\,\mathbf{M}_z \quad \text{(XX-5)}$$

De una forma enteramente similar pueden demostrarse los siguientes dos conmutadores entre las otras componentes del momentum angular

$$[\mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z] = i\hbar\,\mathbf{M}_x \quad \text{(XX-6)}$$

$$[\mathbf{M}_z, \mathbf{M}_x] = i\hbar\,\mathbf{M}_y \quad \text{(XX-7)}$$

Para demostrar que $\mathbf{M}^2$ conmuta con $\mathbf{M}_z$, emplearemos las relaciones (XX-6) y (XX-7) pues la deducción a partir de las definiciones resulta algebráicamente tediosa.

Multiplicando, por la derecha, ambos lados de la ecuación (XX-6) por $\mathbf{M}_y$, obtenemos:

$$(\mathbf{M}_y\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{M}_y)\mathbf{M}_y = i\hbar\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y \qquad \text{(XX-8)}$$

Multiplicando la misma ecuación por M_y, pero ahora por el lado izquierdo,

$$\mathbf{M}_y(\mathbf{M}_y\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{M}_y) = i\hbar\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x \qquad \text{(XX-9)}$$

Sumando (XX-8) y (XX-9), obtenemos el conmutador de $\mathbf{M}_y^2$ y $\mathbf{M}_z$, o sea

$$\mathbf{M}_y^2\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{M}_y^2 = i\hbar(\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x + \mathbf{M}_x\mathbf{M}_y) \qquad \text{(XX-10)}$$

Procediendo en forma similar con la ecuación (XX-7), multiplicando por $\mathbf{M}_x$, tanto por la derecha como por la izquierda y sumando ambas expresiones, alcanzamos la ecuación:

$$\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x^2 - \mathbf{M}_x^2\mathbf{M}_z = i\hbar(\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x + \mathbf{M}_x\mathbf{M}_y) \qquad \text{(XX-11)}$$

Es claro que las ecuaciones (XX-10) y (XX-11) pueden igualarse. Rearreglando obtenemos:

$$(\mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_x^2)\,\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z(\mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_x^2) = 0 \qquad \text{(XX-12)}$$

Ya que $\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$, $\mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_x^2 = \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2$, lo que reemplazado en (XX-12) lleva a

$$(\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2)\,\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z(\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2) = 0$$

Cancelando el factor $\mathbf{M}^3{}_z$ que suma y resta,

$$\mathbf{M}^2\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{M}^2 = [\mathbf{M}^2, \mathbf{M}_z] = 0$$

que es precisamente lo que deseaba demostrarse.

De manera similar, dada la simetría cíclica de las ecuaciones (XX-5), (XX-6) y (XX-7), puede demostrarse que

$$[\mathbf{M}^2, \mathbf{M}_x] = 0 \quad \text{y}$$
$$[\mathbf{M}^2, \mathbf{M}_y] = 0$$

20-8. De la descripción dada en el texto, deduzca las ecuaciones (20-57), (20-58) y (20-59).

Partiremos de la ecuación (20-50),

$$\mathbf{H}^{\circ}\varphi_n^{(2)} + \mathbf{H}^{(1)}\varphi_n^{(1)} + \mathbf{H}^{(2)}\Psi_n^{\circ} = \mathbf{E}_n^{\circ}\varphi_n^{(2)} + \mathbf{E}_n^{(1)}\varphi_n^{(1)} + \mathbf{E}_n^{(2)}\Psi_n^{\circ} \qquad \text{(XX-13)}$$

Desarrollando $\varphi_n^{(2)}$, empleando el conjunto ortonormal de funciones del sistema no perturbado $\{\Psi^{\circ}_k\}$

$$\varphi_n^{(2)} = \sum_k b_{nk}\Psi_k^{\circ} \qquad \text{(XX-14)}$$

aplicando H° a (XX-14), obtenemos

$$\mathbf{H}^{\circ}\varphi_n^{(2)} = \sum_k b_{nk}\mathbf{E}_k^{\circ}\Psi_k^{\circ} \qquad \text{(XX-15)}$$

Los resultados para la corrección a primer orden de la perturbación fueron:

$$\mathbf{E}_n^{(1)} = \mathbf{H}_{nn}^{(1)} \qquad \text{(XX-16)}$$

y

$$\varphi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} a_{nk}\Psi_k^{\circ} \qquad \text{(XX-17)}$$

con

$$a_{nk} = \frac{H_{kn}^{(1)}}{\mathbf{E}_n^{\circ} - \mathbf{E}_k^{\circ}} \qquad \text{(XX-18)}$$

Sustituyendo (XX-14), (XX-15), (XX-16) y (XX-17) en (XX-13), obtenemos

$$\sum_k b_{nk}\mathbf{E}_k^{\circ}\Psi_k^{\circ} + \sum_{k \neq n} a_{nk}\mathbf{H}^{(1)}\Psi_k^{\circ} + \mathbf{H}^{(2)}\Psi_n^{\circ} =$$

$$\sum_k b_{nk}\mathbf{E}_n^{\circ}\Psi_k^{\circ} + \sum_{k \neq n} a_{nk}H_{nn}^{(1)}\Psi_k^{\circ} + \mathbf{E}_n^{(2)}\Psi_n^{\circ}$$

Multiplicando por $\Psi^{\circ *}_m$, integrando y reagrupando términos, tenemos

$$b_{nk}(\mathbf{E}_k^{\circ} - \mathbf{E}_n^{\circ})\,\delta_{mk} + \sum_{k \neq n} a_{nk}(H_{mk}^{(1)} - H_{nn}^{(1)}\,\delta_{mk}) + H_{mn}^{(2)} = \mathbf{E}_n^{(2)}\delta_{mn}$$

Dejando aplicar las δ_{mk},

$$b_{nm}(E_m^o - E_n^o) + \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{mk}^{(1)} - a_{nm} H_{nn}^{(1)} + H_{mn}^{(2)} = E_n^{(2)} \delta_{mn} \qquad \text{(XX-19)}$$

En (XX-19), para $m = n$, resulta

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{nk}^{(1)} - a_{nn} H_{nn}^{(1)} + H_{nn}^{(2)}$$

donde podemos reemplazar de (XX-18) los valores de a_{nk} y el hecho de que $a_{nn} = 0$ para obtener

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nk}^{(1)}}{E_n^o - E_k^o} + H_{nn}^{(2)}$$

que es precisamente la ecuación (20-57) del texto de Castellan.

Para el caso $m \neq n$, la ecuación (XX-19) conduce a

$$b_{nm}(E_m^o - E_n^o) + \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{mk}^{(1)} - a_{nm} H_{nn}^{(1)} + H_{mn}^{(2)} = 0$$

de donde, sustituyendo a_{nk} y a_{nm} de (XX-18), alcanzamos

$$b_{nm} = \frac{1}{E_n^o - E_m^o} \left[\sum_{k \neq n} \frac{H_{mk}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{E_n^o - E_k^o} - \frac{H_{mn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{E_n^o - E_m^o} + H_{mn}^{(2)} \right]$$

que es la ecuación (20-58) del texto.

Finalmente, empleando la condición de normalización para la función de onda corregida por la perturbación a primero y segundo orden;

$$\varphi_n = \Psi_n^o + \varphi_n^{(1)} + \varphi_n^{(2)}$$

$$= \Psi_n^o + \sum_k a_{nk} \Psi_k^o + \sum_k b_{nk} \Psi_k^o$$

obtenemos,

$$1 = \int \varphi_n^* \varphi_n d\tau = \int [\Psi_n^{o*} + \sum_k (a_{nk} + b_{nk}) \Psi_k^{o*}][\Psi_n^o + \sum_m (a_{nm} + b_{nm}) \Psi_m^o] \, d\tau$$

Desarrollando los paréntesis y aprovechando la ortonormalidad del conjunto de funciones no perturbadas se llega a

$$0 = 2(a_{nn} + b_{nn}) + \sum_k (a_{nk} + b_{nk})^2$$

Ya que $a_{nn} = 0$, y separando la suma para $k = n$ y $k \neq n$, obtenemos

$$0 = 2b_{nn} + b_{nn}^2 + \sum_{k \neq n} (a_{nk}^2 + 2a_{nk}b_{nk} + b_{nk}^2)$$

Como los términos con $a_{nk}b_{nk}$ son de tercer orden en la perturbación y aquellos b^2_{nk} lo son de cuarto orden, los despreciamos, y entonces

$$b_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} a_{nk}^2$$

Sustituyendo nuevamente la expresión para a_{nk} de (XX-18), tenemos

$$b_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \left(\frac{H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} \right)^2$$

que es la ecuación (20-59) del texto.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

XXI

Mecánica cuántica de algunos sistemas elementales

21-1. Calcular la probabilidad de encontrar la partícula en la "caja" en la región entre $1/4L$ y $3/4L$.

La probabilidad de encontrar a una partícula entre x y $x + dx$, está dada por

$$P = \Psi^*\Psi dx \qquad \text{(XXI-1)}$$

sumando todas las posibilidades en el intervalo que se pide,

$$P = \int_{1/4\,L}^{3/4\,L} \Psi^*(x)\Psi(x)dx$$

para la partícula en la caja, utilizamos la ecuación (21-11) del texto de Castellan,

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L} \qquad \text{(XXI-2)}$$

por lo tanto

$$P = \int_{1/4\,L}^{3/4\,L} \left[\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L}\right]^* \left[\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L}\right] dx$$

$$= \int_{1/4\,L}^{3/4\,L} \frac{2}{L} \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

si hacemos el cambio de variable $y = n\pi x/L$, se obtiene que

$$P = \frac{2}{n\pi} \int_{\frac{n\pi}{4}}^{\frac{3n\pi}{4}} \operatorname{sen}^2 y\,dy = \frac{2}{n\pi}\left[\frac{1}{2}y - \frac{1}{4}\operatorname{sen} 2y\right]_{n\pi/4}^{3n\pi/4}$$

que se reduce a

$$P = [\frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \operatorname{sen} \frac{3n\pi}{2} + \frac{1}{2n\pi} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{2}]$$

si n es par $P = ½$

si n es impar

$$P = \frac{1}{2} + (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{1}{n\pi}$$

21-2. Los electrones en un tubo al vacío están confinados en una "caja" entre el filamento y la placa con una separación de aproximadamente 0.1 cm de ancho. Calcular el espaciamiento entre los niveles de energía en esta situación. ¿Se comportan los electrones como ondas o como pelotas de golf?. En un tubo simple la energia de un electrón es de aproximadamente 100 *eV*. ¿Cuál es el número cuántico de los electrones?

Los niveles de energía para la particula en una caja, están dados por la ecuación (21-12) del texto de Castellan

$$E_n = \frac{n^2h^2\pi^2}{2mL^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{(XXI-3)}$$

que podemos escribir de la forma siguiente:

$$E_n = n^2E_o \qquad \text{(XXI-4)}$$

donde

$$E_o = \frac{h^2\pi^2}{2mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

de esta forma, encontramos que la diferencia entre dos niveles consecutivos es

$$\Delta E \quad E_{n+1} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] E_o = (2n+1) E_o \qquad \text{(XXI-5)}$$

sustituyendo los datos en la expresión para E_o tenemos

$$E_o = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg - seg})^2}{8(9.109 \times 10^{-28} \text{ gm})(0.1 \text{ cm})^2} = 6 \times 10^{-25} \text{ ergs}$$

y por lo tanto

$$\Delta E = 6 \times 10^{-25}(2n + 1) \text{ ergs}$$

Podemos ver que en este caso los electrones se comportan como pelotas de golf pues el espaciamiento entre los niveles es imperceptible.

Despejando n de la ecuación (XXI-3) tenemos

$$n = \left(\frac{2mL^2}{h^2\pi^2} E_n\right)^{1/2} = \left(\frac{E_n}{E_o}\right)^{1/2}$$

dado que $E_n = 100\ eV = 1.60 \times 10^{-10}$ ergs podemos evaluar n,

$$n = \left(\frac{1.6 \times 10^{-10}}{6 \times 10^{-25}}\right)^2 = 1.63 \times 10^7$$

21-3. Si la energía de un electrón es 5 eV ¿qué tamaño debe tener una caja que lo contenga para que presente propiedades ondulatorias? Supóngase que se puede observar 0.1% de la energía total.

El que podamos observar 0,1% de la energía total significa que el mínimo espaciamiento entre los niveles que podemos apreciar es

$$\Delta E = 0.001\ (5\ eV) = 0.005\ eV$$

Dividiendo (XXI-5) entre (XXI-4) tenemos

$$\frac{\Delta E}{E_n} = \frac{(2n + 1)}{n^2}$$

que relaciona al espaciamiento observable con la energía y el número cuántico del nivel. En este problema $E_n = 5\ eV$, por lo tanto, ordenando la ecuación anterior

$$(\Delta E)\, n^2 - (2\, E_n)\, n - E_n = 0$$

que es una ecuación cuadrática en n, así,

$$n = \frac{E_n \pm \sqrt{E_n^2 + E_n(\Delta E)}}{\Delta E}$$

$$n = \frac{5 \pm \sqrt{(5)^2 + (0.005)(5)}}{0.005} = 2001$$

una vez que conocemos el valor de n, podemos calcular el valor de L despejándolo de la ecuación (XXI-3),

$$L = \sqrt{\frac{n^2h^2}{8mE_n}} = \sqrt{\frac{(2001)^2(6.6252 \times 10^{-27})}{8(9.1083 \times 10^{-28})(8.01 \times 10^{-12})}} = 5.49 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Así el electrón presenta propiedades ondulatorias pues lo determinamos de manera que la diferencia entre los niveles de energía fuese observable.

21-4. La velocidad inicial de una bala de rifle es aproximadamente de 3000 pie/seg. Si la bala pesa 30 gr, ¿con qué aproximación se puede medir la posición sin perturbar el momentum en más de una parte por millón?

El principio de incertidumbre establece que

$$\Delta x \Delta p_x \simeq h$$

El no perturbar el momentum en más de una parte por millón, significa que

$$\frac{\Delta p_x}{p_x} = 10^{-6}$$

donde

$$p_x = mv = 30 \text{ gm } 91440 \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = 2.74 \times 10^6 \text{ gm cm/seg}$$

$$\Delta p_x = 10^{-6}(2.74 \times 10^6) \text{ gm } \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = 2.74 \text{ gm } \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

y por lo tanto

$$\Delta x \simeq \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{6.6252 \times 10^{-27}}{2.74}\text{cm}$$

$$\Delta x \simeq \pm 2.42 \times 10^{-27}\ \text{cm}$$

21-5. Deducir la ecuación (21-49) utilizando la sugerencia indicada en el texto.

La ecuación que debemos deducir es la (21-49) del texto de Castellan

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \qquad \text{(XXI-6)}$$

utilizando las ecuaciones (21-48) y (21-41), que son

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \qquad \text{(XXI-7)}$$

y

$$u'' - 2\xi u' + 2nu = 0 \qquad \text{(XXI-8)}$$

Como las funciones H_n son solución de la ecuación diferencial (XXI-8), podemos calcular la segunda derivada y la primera derivada mediante la ecuación (XXI-7) y sustituirlas en (XXI-8), es decir,

$$\frac{dH_{n+1}(\xi)}{d\xi} = 2(n + 1)\, H_n(\xi)$$

$$\frac{d^2H_{n+1}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi}[(2)(n + 1)H_n(\xi)] = 4n(n + 1)\, H_{n-1}(\xi)$$

asi,

$$4n(n + 1)\, H_{n-1}(\xi) - 2\xi\, 2(n + 1)\, H_n(\xi) + 2(n + 1)\, H_{n+1}(\xi) = 0$$

simplificando

$$\xi\, H_n(\xi) = n\, H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)$$

que era lo que queríamos demostrar.

21-6. Evaluar $< x^2 >$ para el oscilador armónico y a partir de este valor obtener $\Delta x = [< x^2 > - < x >^2]^{1/2}$

El valor promedio de un operador, está dado por la ecuación (21-1) del texto de Castellan

$$<a> = \int \Psi^* \hat{\alpha} \Psi d\tau \qquad \text{(XXI-9)}$$

para el oscilador armónico, si definimos $x = \beta\xi$,

$$\Psi_n(\xi) = \beta^{-1/2} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \qquad \text{(XXI-10)}$$

donde

$$A_n = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2} \qquad \text{(XXI-11)}$$

Haciendo uso de la ecuación (XXI-9) tenemos

$$<\xi^2> = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi)\, \xi^2\, A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2} d\xi$$

utilizando la relación de recurrencia derivada en el problema anterior,

$$A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} [nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)][nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)]\, d\xi$$

$$= A_n^2 \left[n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_{n+1}^2} \right]$$

donde la relación

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_m A_n H_m(\xi)\, H_n(\xi)\, e^{-\xi^2} d\xi = \delta_{mn}$$

ha sido utilizada.

Sustituyendo la definición de A_n en esta ecuación tenemos,

$$<\xi^2> = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}(n + 1) = n + \frac{1}{2}$$

como $x = \beta\xi$,

$$<x^2> = \beta^2 <\xi^2>, \text{ o sea}$$

$$<x^2> = \beta^2(n + \tfrac{1}{2})$$

Para poder determinar Δx, necesitamos conocer también $< x >$, por lo tanto,

$$<\xi> = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi)\, \xi\, A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi$$

y utilizando la relación de recurrencia (XXI-6)

$$<\xi> = A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) \left[n\, H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)\right] d\xi$$

$$<\xi> = 0 \quad y <x> = \beta <\xi> = 0$$

por la ortogonalidad de las funciones de Hermite.
Utilizando estos resultados tenemos que

$$\Delta x = [<x^2> - <x>^2]^{1/2} = [\beta^2(n + \frac{1}{2}) - 0]^{1/2}$$

$$\Delta x = \beta(n + \tfrac{1}{2})^{1/2}, \quad \beta^2 = \frac{h\nu}{k}$$

21-7. Evaluar $< p_x^2 >$ y $< p_x >^2$ para el oscilador armónico y calcular la indeterminación en el momentum.

El operador de momentum p_x se define como

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

si hacemos el cambio de variable $x = \beta\xi$, entonces

$$p_\xi = -i\hbar \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\xi}$$

y por lo tanto $$\langle p_x \rangle = \frac{1}{\beta} \langle p_\xi \rangle$$

En forma similar al problema anterior, tenemos

$$\langle p_\xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2} \left[-i\hbar \frac{d}{d\xi}\right] A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2} d\xi$$

utilizando la ecuación (XXI-7)

$$\langle p_\xi \rangle = -i\hbar A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} [2nH_{n-1}(\xi)\, e^{-\xi^2/2}$$

$$-H_n(\xi)\, \xi\, e^{-\xi^2/2}]\, d\xi$$

$\langle p_\xi \rangle = 0$ por la ortogonalidad de las funciones de Hermite.
Por otro lado

$$\langle p_\xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2} \left[-\hbar^2 \frac{d^2}{d\xi^2}\right] A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2}\, d\xi$$

utilizando las ecuaciones (XXI-6) y (XXI-7) y simplificando se obtiene que

$$\langle p_\xi^2 \rangle = -\hbar^2 A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} [-2n\{nH_{n-1}^2(\xi) +$$

$$\frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)\, H_{n-1}(\xi)\} - H_n^2(\xi)$$

$$-2n\{nH_{n-1}^2(\xi) + \tfrac{1}{2} H_{n+1}(\xi)\, H_{n-1}(\xi)\}$$

$$+ \{nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)\}^2\, d\xi$$

Integrando,

$$\langle p_\xi^2 \rangle = -\hbar^2 A_n^2 \left[-2n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} - \frac{1}{A_n^2} - 2n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2}\right.$$

$$\left. + n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_{n+1}^2}\right]$$

Haciendo uso de la ecuación (XXI-11) y simplificando

$$\langle p_\xi^2 \rangle = \hbar^2 (n + \frac{1}{2})$$

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \langle p_\xi^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{\beta^2} (n + \frac{1}{2})$$

Combinando estos resultados podemos calcular la indeterminación en el momentum Δp_x,

$$\Delta p_x = [\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle]^{1/2} = [\frac{\hbar^2}{\beta^2} (n + \frac{1}{2}) - 0]^{1/2}$$

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{\beta} (n + 1/2)^{1/2}$$

21-8. Combinando los resultados de los problemas 21-6 y 21-7, hallar la relación de indeterminación para el oscilador armónico.

La relación de indeterminación consiste en determinar el producto $\Delta x \Delta p_x$, por lo tanto, de los resultados anteriores tenemos que

$$\Delta x \Delta p_x = \beta (n + 1/2)^{1/2} \frac{\hbar}{\beta} (n + 1/2)^{1/2}$$

$$= \frac{h}{2\pi} (n + 1/2) = \frac{h}{4\pi} (2n + 1)$$

21-9. Demostrar que para $n = 1$, la probabilidad de encontrar el oscilador armónico en la región prohibida clásicamente es de 0.1116

Los niveles de energía del oscilador armónico están dados por la ecuación (21-38) del texto de Castellan,

$$E_n = \frac{1}{2} h\nu (2n + 1) \qquad \text{(XXI-12)}$$

En la fig. (XXI-1) hemos representado la región prohibida clásicamente para el estado con $n = 1$. Podemos observar que ésta empieza a partir del punto en que la energía total es igual a la energía potencial, es decir,

$$E_n = \frac{1}{2} kx_o^2 = \frac{1}{2} k\beta^2 \xi_o^2 = (n + \tfrac{1}{2})\, h\nu$$

por lo tanto $\xi_o = \pm (2n + 1)^{1/2}$ establece los puntos que limitan las regiones clásica y no clásica.

Utilizando la ecuación (XXI-1) tendremos que la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida está dada por

$$P(n) = \int_{-\infty}^{-\sqrt{2n+1}} A_n^2 H_n^2(\xi)\, e^{-\xi^2} d\xi + \int_{+\sqrt{2n+1}}^{\infty} A_n^2 H_n^2(\xi)\, e^{-\xi^2} d\xi$$

haciendo uso de la paridad del integrando,

$$P(n) = 2A_n^2 \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} H_n^2(\xi)\, e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\text{Sin} = 1,\ A_1^2 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \text{ y } H_1(\xi) = 2\xi$$

por lo tanto

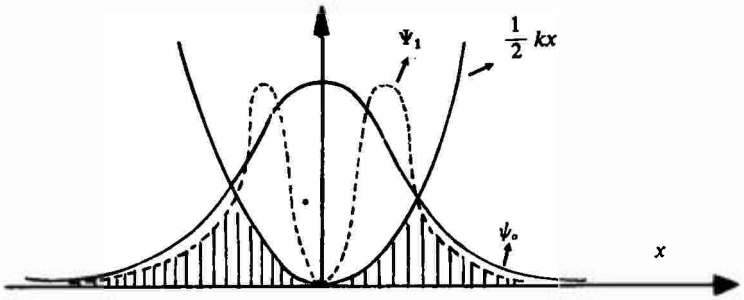
$$P(1) = 2 \frac{1}{2\sqrt{\pi}} 4 \int_{\sqrt{3}}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

Integrando, obtenemos que

$$P(1) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} e^{-3} \right] + 1 - \text{fer}\,(\sqrt{3})$$

donde *fer*(*x*) es la función de error definida en el texto de Castellan [ecuación (4-45)].

De la tabla (4-2), encontramos que *fer* $(\sqrt{3}) = 0.9858$, y, por lo tanto $P(1) = 0.116$ que era lo que queríamos demostrar



21-10. Para una partícula en la caja cúbica, $L_1 = L_2 = L_3 = L$, tabular los valores correspondientes a los ocho primeros niveles de la energía (como múltiplos de $h^2/8mL^2$) y el degeneramiento de cada nivel.

Los niveles de energía de una particula en una caja cúbica están dados por la ecuación

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2}\right)$$

si $L_1 = L_2 = L_3 = L$ tenemos

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Para expresar a la energía como un múltiplo de $h^2/8mL^2$ basta con calcular la suma $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$, por lo tanto, tendremos,

n_1	n_2	n_3	Energía	Degeneración (Nº de estados con la misma energía)
1	1	1	3	1
1	2	1	6	3
2	1	1		
1	1	2		
2	2	1	9	3
2	1	2		
1	2	2		
1	1	3	11	3
1	3	1		
3	1	1		
2	2	2	12	1
1	2	3	14	6

n_1	n_2	n_3	Energía	Degeneración (Nº de estados con la misma energía)
1	3	2		
2	1	3		
2	3	1		
3	1	2		
3	2	1		
3	2	2	17	3
2	3	2		
2	2	3		
4	1	1	18	3
1	4	1		
1	1	4		

XXI-11. Calcular el momento de inercia y la energía para el primer estado rotatorio sobre el nivel fundamental, $J = 1$, para:
a) H_2 en la cual $r_o = 0.746 \times 10^{-8}$ cm, y
b) O_2 en la cual $r_o = 1.208 \times 10^{-8}$ cm.

Los niveles de energía de un rotor rígido están dados por la ecuación (21-68) del texto de Castellan

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar}{2I} \qquad J = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{XXI-13}$$

donde I es el momento de inercia y es igual a

$$I = \mu r_o^2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Como una primera aproximación al movimiento rotacional de una molécula diatómica, podemos suponer que se comporta como un rotor rígido, siendo m_1 y m_2 las masas de los núcleos y r_o la distancia de equilibrio.
Así, para $J = 1$
a) H_2

$$\mu_{H_2} = \frac{m_H m_H}{2m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{(1.6712 \times 10^{-24}\ \text{gm})(1.00797)}{2}$$

$$\mu_{H_2} = 8.356 \times 10^{-25}\ \text{gm}$$

$$I = \mu r_o^2 = (8.356 \times 10^{-25}\ \text{gm})(0.746 \times 10^{-8}\ \text{cm})_2$$

$$I = 4.65 \times 10^{-4_1}\ \text{gm - cm}_2$$

$$\text{y}\quad E_1 = 1(1 + 1)\frac{(6.6252 \times 10^{-27})_2}{4\pi^2(2)(4.65 \times 10^{-41})} = 2.39 \times 10^{-14}\ \text{ergs}$$

b) O_2

$$\mu_{O_2} = \frac{m_o m_o}{2m_o} = \frac{m_o}{2} = \frac{(1.6712 \times 10^{-24}\ \text{gm})(15.9994)}{2}$$

$$\mu_{O_2} = 1.34 \times 10^{-23}\ \text{gm}$$

$$I = (1.34 \times 10^{-23}\ \text{gm})(1.208 \times 10^{-8}\ \text{cm})_2$$

$$I = 1.95 \times 10^{-39}\ \text{gm - cm}_2$$

y

$$E_1 = 1(1 + 1)\frac{(6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg - cm})^2}{4\pi^2(2)(1.95 \times 10^{-39}\ \text{gm - cm}^2)} = 5.688 \times 10^{-16}\ \text{ergs}$$

21-12. Para una partícula en una caja unidimensional, supóngase que el potencial no es cero sino que está perturbado en una pequeña cantidad. Calcular el efecto sobre la energía potencial si el potencial tiene las siguientes formas:

a) $V = bx$ (b es constante)

b) $V = 0\ (0 \leq x \leq L/2)$
$V = b(L/2 \leq x \leq L)$

c) $V = 0\ (0 \leq x < L/2 - a)$; $V = b$, $(L/2 - a \leq x < L/2 + a)$
$V = 0(L/2 + a < x \leq L)$

d) $V = 1/2k(x - L/2)^2$

De acuerdo con la teoría de perturbación, la corrección a primer orden en la energía debido a la presencia de un potencial perturbativo, está dada por

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)}\, d\tau \qquad \text{(XXI-14)}$$

donde $\Psi_n^{(o)}$ representa a las funciones de onda no pertu^{r}badas y H' es la perturbación.

Para la partícula en una caja,

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}$$

Por lo tanto utilizando esta ecuación y efectuando la integral (XXI-14) para cada H' obtendremos el efecto sobre la energía

a)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} [bx] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{2}{L} b \int_0^L x \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2bL}{n^2\pi^2} \int_0^{n\pi} y \operatorname{sen}^2 y dy$$

donde se ha hecho el cambio de variable $y = n\pi x/L$.

Integrando se obtiene que,

$$E_n^{(1)} = L \frac{b}{2}$$

b)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \begin{bmatrix} 0 \text{ si } 0 \le x \le L/2 \\ b \text{ si } L/2 \le x \le L \end{bmatrix} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{2}{L} b \int_{L/2}^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

integrando se obtiene que

$$E_n^{(1)} = \frac{b}{2}$$

c)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \begin{bmatrix} 0 \text{ si } 0 \le x \le L/2 - a \\ b \text{ si } L/2 - a \le x \le L/2 + a \\ 0 \text{ si } L/2 + a \le x \le L \end{bmatrix} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} dx$$

integrando encontramos que,

$$E_n^{(1)} = \frac{2b}{n\pi} \left[\frac{n\pi a}{L} - \frac{1}{2} (-1)^n \operatorname{sen} \frac{2n\pi a}{L}\right]$$

d)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \left[\frac{1}{2} k(x - L/2)^2\right] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}\, dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{k}{L} \left\{ \int_0^L x^2 \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx - \frac{L}{2} \int_0^L x \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx \right.$$

$$\left. + \frac{L^2}{8} \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx \right\}$$

efectuando las integrales y simplificando se obtiene que,

$$E_n^{(1)} = kL^2 \left(\frac{1}{24} - \frac{1}{4n^2\pi^2}\right)$$

21-13. Considérese el oscilador armónico y las siguientes formas del potencial de perturbación. Calcular la energía en cada caso:

a) $V = \alpha x^k$ (k es cualquier entero impar)

b) $V = \alpha x^4$

Procedemos en forma análoga al problema anterior, pero utilizando las funciones de onda del oscilador armónico, ecuaciones (XXI-10) y (XXI-11). Para resolver este problema es importante recordar que las funciones de onda del oscilador armónico tienen paridad definida, es decir, si n es par, la función es par, y si n es impar, la función es impar.

a)

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^{(0)*}(x)\, \alpha x^k\, \Psi_n(x)\, dx$$

par	impar	par = impar
impar	impar	impar = impar

La integral de $-\infty$ a ∞ de una función impar vale cero, por tanto

$$E_n^{(1)} = 0$$

b) Como αx^4 es par, tanto para n par como para n impar, el integrando será par.

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2}\, [\alpha\beta^4\xi^4]\, A_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2}\, d\xi$$

utilizando la relación de recurrencia (ecuación (XXI-6))

$$E_n^{(1)} = \alpha\beta^4 A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 [nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

elevando el binomio al cuadrado y haciendo uso de la ortogonalidad de las funciones de Hermite tenemos,

$$E_n^{(1)} = \alpha\beta^4 n^2 A_n^2 [(n-1)^2 \frac{1}{A_{n-2}^2} + \frac{1}{4}\frac{1}{A_n^2}]$$

$$+ \alpha\beta^4 \frac{1}{4} A_n^2 [(n+1)^2 \frac{1}{A_n^2} + \frac{1}{4}\frac{1}{A_{n+2}^2}]$$

$$+ \alpha\beta^4 n A_n^2 [\frac{n+1}{2}\frac{1}{A_n^2}]$$

utilizando la ecuación (XXI-11) y simplificando se encuentra que

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4}\alpha\beta^4 [2n^2 + 2n + 1]$$

21-14. Con base en las definiciones dadas en las ecuaciones (21-70) y (21-59), probar la ecuación (21-71).

Las ecuaciones (21-70) y (21-59) del texto de Castellan son

$$\hat{M}_z = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \qquad \text{(XXI-15)}$$

$$x = r \operatorname{sen}\phi \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \qquad \cos\theta = z/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad \text{(XXI-16)}$$

$$z = r\cos\theta \qquad \tan\phi = y/x$$

La ecuación (21-71) que hay que demostrar es

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad \text{(XXI-17)}$$

Para llegar a la ecuación (XXI-17) tenemos que transformar las derivadas con respecto a x y y en derivadas con respecto a r, θ y ϕ, es decir,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial y}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

utilizando las ecuaciones (XXI-16) tenemos que

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \qquad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{xz}{r \operatorname{sen}\theta} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{yz}{r \operatorname{sen}\theta}$$

y

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{\sec^2 \phi}\frac{y}{x^2} \qquad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x \sec^2 \phi}$$

Sustituyendo estas relaciones en $\partial/\partial y$ y en $\partial/\partial x$, se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial y} = -\operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen}\phi \cos\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\operatorname{sen}\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + r \cos\phi \cos\theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\operatorname{sen}\phi}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXI-15) y simplificando, obtenemos que

$$M_z = -ih\frac{\partial}{\partial \phi}$$

que era lo que queríamos demostrar.

XXII

El átomo de hidrógeno

22-1. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series, la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Emplearemos la ecuación (22-15) del texto de Castellan

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad \text{(XXII-1)}$$

con el valor más preciso para E_1 de 2.1784×10^{-11} erg. Ya que lo que se pide encontrar es λ, sustituiremos

$$\nu_{nk} = \frac{c}{\lambda_{nk}}$$

en (XXII-1) para obtener

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = 2.1784 \times 10^{-11}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right)$$

despejando λ_{nk} y sustituyendo valores para h y c obtenemos

$$\lambda_{nk} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg seg})(2.99793 \times 10^{10}\ \text{cm/seg})}{2.1784 \times 10^{-11}\ \text{erg}\ (1/n^2 - 1/k^2)} =$$

$$\lambda_{nk} = 9.11765 \times 10^{-6}\left(\frac{k^2n^2}{k^2 - n^2}\right)\ \text{cm} \qquad \text{(XXII-2)}$$

a) Serie de Lyman. Sustituyendo $n = 1$ en (XXII-2) y realizando los cálculos para $k = 2, 3, 4$ y $k \to \infty$, tenemos

$$k = 2 \qquad \lambda_{12} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(4)}{2^2 - 1^2} = 1.2157 \times 10^{-5}\ \text{cm}$$

$$k = 3 \qquad \lambda_{13} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(9)}{3^2 - 1^2} = 1.0257 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$k = 4 \qquad \lambda_{14} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(16)}{4^2 - 1^2} = 9.7255 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Para $k \to \infty$ y cualquier n

$$\lambda_{n\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm} \lim_{k \to \infty} \frac{n^2 k^2}{k^2 - n^2}$$

Dividiendo numerador y denominador entre k^2,

$$\lambda_{n\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm} \lim_{k \to \infty} \frac{n^2}{n^2/k^2} =$$

$$\lambda_{n\infty} = n^2(9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm})$$

En este caso, $n = 1$ y tenemos para la línea de menor longitud de onda

$$\lambda_{1\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Resumiendo la serie de Lyman:

$$\lambda_{12} = 1215.7 \text{ Å}$$
$$\lambda_{13} = 1025.7 \text{ Å}$$
$$\lambda_{14} = 972.6 \text{ Å}$$
$$\vdots$$
$$\lambda_{1\infty} = 911.8 \text{ Å}$$

b) Serie de Balmer. Empleando $n = 2$ y $k = 3, 4, 5$ y $k \to \infty$, obtenemos

$$\lambda_{23} = 6564.7 \text{ Å}$$
$$\lambda_{24} = 4862.7 \text{ Å}$$
$$\lambda_{25} = 4341.7 \text{ Å}$$
$$\vdots$$
$$\lambda_{2\infty} = 3647.1 \text{ Å}$$

c) Serie de Paschen. Ahora con $n = 3$ y $k = 4, 5, 6$ y $k \to \infty$ empleando las mismas fórmulas que en los casos anteriores,

$$\lambda_{34} = 18756 \text{ Å}$$
$$\lambda_{35} = 12822 \text{ Å}$$
$$\lambda_{36} = 10941 \text{ Å}$$
$$\vdots$$
$$\lambda_{3\infty} = 8205.9 \text{ Å}$$

22.2. La función de distribución radial para el estado *1s* del hidrógeno está dada por

$$f_{1S}(r) = 4\pi r^2 P_{1S}(r) = \frac{4r^2}{a_o^3} e^{-2r/a}$$

Demostrar que el máximo de esta función se produce para $r = a_o$.

Derivando $f_{1S}(r)$ e igualando a cero, tenemos

$$\frac{df_{1S}}{dr} = \frac{4}{a_o^3}\left[-\frac{2}{a_o} r^2 e^{-2r/a_o} + 2r\, e^{-2r/a_o}\right] = 0$$

$$\frac{8r}{a_o^3} e^{-2r/a_o}\left[1 - \frac{r}{a_o}\right] = 0$$

La última fórmula será válida cuando la cantidad entre paréntesis cuadrados se anule, y de ello que el valor extremo se tenga cuando

$$\frac{r}{a_o} = 1, \text{ o sea } r = a_o$$

como deseaba demostrarse.

22.3. Calcular el radio de la esfera que acontiene el 90% de la nube electrónica del átomo de hidrógeno para los estados *1s*, *2s* y *3s*.

a) *1s*

La función de onda 1s es

$$\Psi_{1S} = \left(\frac{1}{\pi a_o^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_o} \qquad \text{(XXII-3)}$$

Debe encontrarse el valor de r que satisfaga la ecuación

$$\int_o^r \int_o^\pi \int_o^{2\pi} \Psi_{1S}^* \Psi_{1S} d\tau = 0.9 \qquad \text{(XXII-4)}$$

donde $d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr d\theta d\phi$.

Ya que las funciones s no dependen explícitamente de los ángulos, pueden realizarse las integrales para θ y ϕ, resultando 4π, como inmediatamente se muestra

$$0.9 = \int_o^r |\Psi_{1S}|^2 r^2 dr \int_o^\pi \text{sen } \theta \, d\theta \int_o^{2\pi} d\phi =$$

$$\int_o^r |\Psi_{1S}|^2 r^2 dr[-\cos\theta \,|_o^\pi][\phi \,|_o^{2\pi}]$$

$$0.9 = 4\pi \int_o^r |\Psi_{1S}|^2 r^2 dr \qquad \text{(XXII-5)}$$

Sustituyendo (XXII-3) en (XXII-5), tenemos

$$0.9 = 4/a_o^3 \int_o^r e^{-2r/a_o} r^2 dr$$

Esta integral radial puede realizarse por el método de integración por partes. Tomaremos el resultado de una tabla de integrales

$$\int r^2 e^{br} dr = \frac{e^{br}}{b}\left(r^2 - \frac{2r}{b} + \frac{2}{b^2}\right) \qquad \text{(XXII-6)}$$

En nuestro caso, $b = -2/a_o$, entonces podemos sustituir (XXII-6) para obtener

$$0.9 = \frac{4}{a_o^3}\left[\frac{a_o e^{-2r/a_o}}{-2}\left(r^2 - \frac{2a_o r}{-2} + \frac{2a_o^2}{4}\right)\Big|_o^r\right]$$

Evaluando para los límites de integración se obtiene

$$0.9 = -\frac{2}{a_o^2}\left[e^{-2r/a_o}\left(r^2 + a_o r + \frac{a_o^2}{2}\right) - \frac{a_o^2}{2}\right]$$

Sea $x = r/a_o$. Entonces la ecuación anterior toma la forma

$$0.9 = 2\left[\frac{1}{2} - e^{-2x}\left(x_2 + x + \frac{1}{2}\right)\right]$$

Debemos buscar entonces el valor de x que satisfaga la ecuación

$$f(x) = e^{-2x}\left(x_2 + x + \frac{1}{2}\right) - 0.05 = 0 \qquad \text{(XXII-7)}$$

Para ello emplearemos el método de Newton-Raphson, esbozado en la solución del problema 19-11. Derivando (XXII-7),

$$f'(x) = -2x^2 e^{-2x}$$

Para iniciar el proceso de tanteos supondremos $x = 2$ ya que para $x = 1$ ($r = a_o$) se tiene el máximo de la distribución radial (solución del problema anterior), y para contener el 90% de la carga será necesaria una esfera de mayor tamaño.

Evaluando f y f' para $x = 2$, obtenemos para la primera corrección Newton-Raphson

$$\Delta x = -\frac{f(2)}{f'(2)} = -\frac{0.06905}{-0.14652} = 0.4713$$

Para $x = 2 + \Delta x = 2.4713$, obtenemos para la segunda aproximación

$$\Delta x = -\frac{f(2.4713)}{f'(2.4713)} = -\frac{0.01479}{0.08716} = 0.1697$$

de donde el tercer valor de x en los tanteos será $x = 2.4713 + \Delta x = 2.641$ alcanzándose un nuevo Δx de

$$\Delta x = -\frac{f(2.641)}{f'(2.641)} = -\frac{0.00141}{0.0709} = 0.0199$$

El nuevo valor de $x = 2.641 + 0.0199 = 2.6609$ sustituido en (XXII-7) conduce a

$$f(2.6609) = 0.000018$$

que está lo suficientemente cercano a cero como para detener en este punto el proceso.

Por tanto, para el orbital *1s*, una esfera de radio $2.6609a_o$ contiene el 90% de la nube electrónica.

b) *2s*. En este caso

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{8}\left(\frac{2}{\pi a_o^3}\right)^{1/2}\left(2 - \frac{r}{a_o}\right)e^{-r/2a_o} \qquad \text{(XXII-8)}$$

La ecuación a resolver es similar a (XXII-5), es decir

$$0.9 = 4\pi \int_o^r |\Psi_{2s}|^2 r^2 dr$$

Sustituyendo (XXII-8) en ésta expresión, y realizando algunas operaciones, obtenemos

$$0.9 = 4\pi\left(\frac{1}{64}\right)\left(\frac{2}{\pi a_o^3}\right)\int_o^r\left(2 - \frac{r}{a_o}\right)^2 e^{-r/a_o} r^2 dr$$

$$0.9 = \frac{1}{8a_o^3}\left[4\int_o^r r^2 e^{-r/a_o}dr - \frac{4}{a_o}\int_o^r r^3 e^{-r/a_o}dr + \frac{1}{a_o^2}\int_o^r r^4 e^{-r/a_o}dr\right]$$

Haciendo uso de una generalización de (XXII-6)

$$\int r^n e^{br}\,dr = \frac{e^{br}}{b}\left[r^n - \frac{nr^{n-1}}{b} + \frac{n(n-1)r^{n-2}}{b^2} - \ldots + \frac{(-1)^n n!}{b^n}\right] \qquad \text{(XXII-9)}$$

y operando, empleando nuevamente $x = r/a_o$,

$$\frac{1}{2a_o^3}\int_o^r r^2 e^{-r/a_o}dr = 1 - \frac{e^{-x}}{2}(x^2 + 2x + 2)$$

$$-\frac{1}{2a_o^4}\int_o^r r^3 e^{-r/a_o}dr = -3 + \frac{e^{-x}}{3}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6)$$

$$\frac{1}{8a_o^5}\int_o^r r^4 e^{-r/a_o}dr = 3 - \frac{e^{-x}}{2}\left(\frac{x^4}{4} + x^3 + 3x^2 + 6x + 6\right)$$

Sumando los tres términos tenemos

$$0.9 = -\frac{e^{-x}}{2}\left(\frac{x^4}{4} + x^2 + 2x + 2\right)$$

Es decir, la ecuación por resolver numéricamente es, en este caso

$$f(x) = e^{-x}\left(\frac{x^4}{4} + x_2 + 2x + 2\right) - 0.2 = 0 \qquad \text{(XXII-10)}$$

cuya derivada es

$$f'(x) = e^{-x}\left(-\frac{x^4}{4} + x^3 - x^2\right)$$

Ya que, de acuerdo al modelo de Bohr, los radios de las órbitas superiores van como n^2 veces el de la primera, convendrá iniciar las iteraciones con $x_o = 10$, que es aproximadamente el cuádruple del resultado en el inciso a). Aplicando entonces el procedimiento de Newton-Raphson de una manera mecánica, obtenemos

$$x_1 = x_o + \Delta x_o = x_o - \frac{f(x_o)}{f'(x_o)} = 10 - \frac{-0.08096}{-0.07264} = 10 - 1.1145 = 8.8845$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x_1 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} = 8.885 - \frac{0.0294}{-0.1295} = 8.885 + 0.227 =$$

$$= 9.112$$

$$x_3 = x_2 + \Delta x_2 = x_2 - \frac{f(x_2)}{f'(x_2)} = 9.112 - \frac{0.00155}{-0.11584} = 9.112 + 0.013 =$$

$$= 9.125$$

Ahora bien, $f(9.125) = 0.000044 \simeq 0$, como x_3 satisface (XXII-10), una esfera de radio $r = 9.125a_o$ contiene el 90% de la carga *2s*.

c) *3s*. Similarmente, por (XXII-5),

$$0.9 = 4\pi\int_{o}^{r}\left|\Psi_{3S}\right|^2 r^2 dr \qquad \text{(XXII-11)}$$

donde

$$\Psi_{3S} = \frac{1}{243}\left(\frac{3}{\pi a_o^3}\right)^{1/2}\left(27 - 18\frac{r}{a_o} + 2\frac{r^2}{a_o^2}\right)e^{-r/3a_o} \qquad \text{(XXII-12)}$$

Sustituyendo (XXII-12) en (XXII-11), resultan ahora más términos que en los incisos anteriores

$$0.9 = \frac{4\pi}{(243)^2}\left(\frac{3}{\pi a_o^3}\right)\int_o^r\left(27 - 18\frac{r}{a_o} + 2\frac{r^2}{a_o^2}\right)^2 e^{-2r/3a_o} r^2\, dr$$

Efectuando operaciones

$$\frac{0.9(243)^2}{12} = \frac{1}{a_o^3}\{729\int_o^r r^2 e^{-2r/3a_o}\,dr - \frac{972}{a_o}\int_o^r r^3 e^{-2r/3a_o}\,dr +$$

$$+ \frac{432}{a_o^2}\int_o^r r^4 e^{-2r/3a_o}\,dr - \frac{72}{a_o^3}\int_o^r r^5 e^{-2r/3a_o}\,dr +$$

$$\frac{4}{a_o^4}\int_o^r r^6 e^{-2r/3a_o}\,dr\}$$

Realizando las cinco integrales empleando (XXII-9) y sustituyendo $x = r/a_o$, la ecuación a resolver es ahora

$$f(x) = 8.1 - e^{-2x/3}\left(\frac{8x^6}{81} - \frac{8x^5}{9} + 4x^4 + 18x^2 + 54x + 81\right) = 0$$

con derivada

$$f'(x) = e^{-2x/3}\left(\frac{16x^6}{243} - \frac{32x^5}{27} + \frac{64x^4}{9} - 16x^3 + 12x^2\right)$$

El procedimiento numérico lleva ahora al resultado, con $x_o = 20$

$$x_1 = 20 - \frac{1.4258}{-2.3257} = 19.387$$

$$x_2 = 19.387 - \frac{-0.144}{2.7848} = 19.439$$

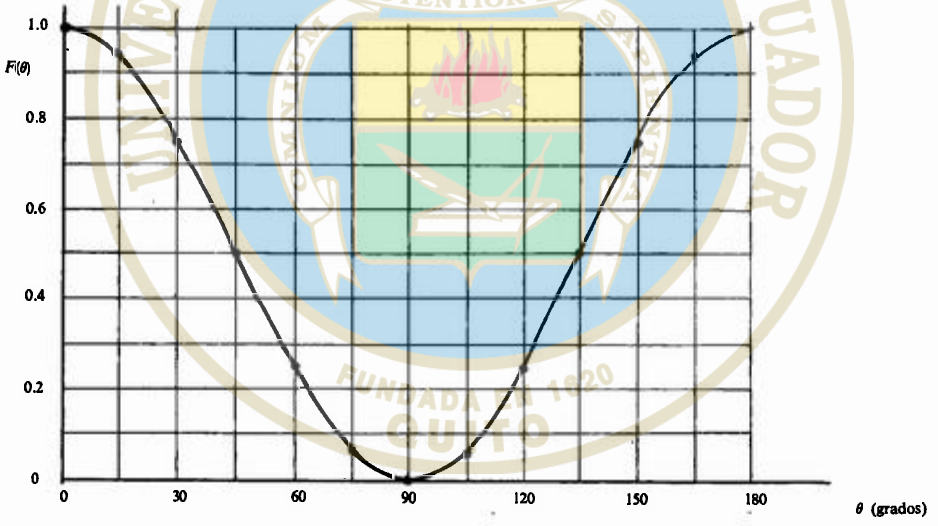
y ya que $f(19.439) = 0.00026 \simeq 0$, dentro de una esfera de radio $19.439a_o$, se engloba el 90% de la nube de carga $3s$.

22-4. La función de onda p_z del átomo de hidrógeno tiene la forma $f(r)\cos\theta$, donde θ es el ángulo entre el radio vector y el eje z. Este ángulo puede variar de 0 a π. Representar gráficamente la densidad probabilística para un valor fijo de r, como una función de θ.

El cuadrado de la función p_z es $f^2(r)\cos^2\theta$. Para una r dada, $f^2(r)$ es una constante, así que se desea graficar $F(\theta) = \cos^2\theta$, haciendo caso omiso de dicha constante. Dando valores a θ entre 0 y 180 grados, tenemos

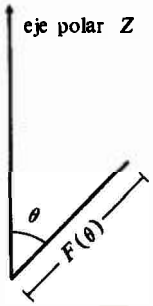
θ(grados)	cos θ	$F(\theta) = \cos^2 \theta$
0	1.0	1.0
15	0.9659	0.933
30	0.866	0.75
45	0.7071	0.5
60	0.5	0.25
75	0.2588	0.067
90	0.0	0.0
105	−0.2588	0.067
120	−0.5	0.25
135	−0.7071	0.5
150	−0.866	0.75
165	−0.9659	0.933
180	−1.0	1.0

Una gráfica, en coordenadas cartesianas, colocando en las abcisas a θ y en las ordenadas a la función $F(\theta)$, sería

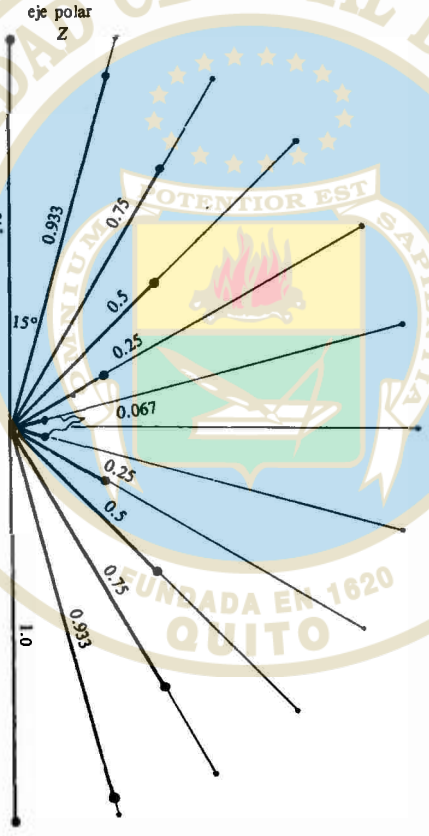


Así, la máxima densidad probabilística se dá para $\theta = 0°$ (parte positiva del eje z) y $\theta = 180°$ (parte negativa del mismo eje). Sobre el plano xy, donde $\theta = 90°$, existe un valor nulo para p_z^2, por lo que éste es un plano nodal.

La misma información contenida en la gráfica anterior puede presentarse mediante una gráfica en coordenadas polares. Para un ángulo θ dado (medido a partir del eje polar, en este caso el eje z) se traza un radio vector cuyo tamaño sea igual a $F(\theta)$, lo que se representa en la figura:



Para nuestro caso, éste procedimiento conduce a la gráfica:

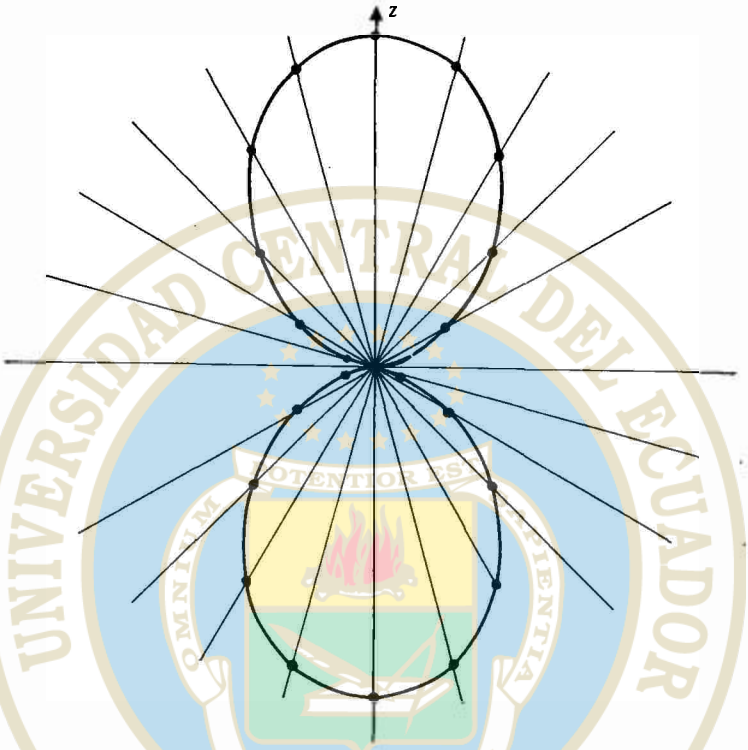


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Este resultado es más sugestivo respecto a las zonas del espacio con alta y baja densidad probabilística, pues la dirección en la que apunta el radio vector depende directamente del valor de θ y su magnitud de $F(\theta)$.

Se acostumbra presentar la gráfica anterior uniendo los extremos de los radios vectores mediante un trazo continuo y midiendo θ tanto a la derecha, como a la

izquierda del eje polar. El resultado es el conocido diagrama para el orbital p_z que presentamos a continuación, el cual no es más que una gráfica polar de la parte angular de dicho orbital (al cuadrado).



No debe confundirse a este diagrama con un orbital hidrogenoide $2p_z$ ó $3p_z$, pues en él no se encuentra para nada la información de la parte radial del orbital correspondiente. Sin embargo es muy útil, pues representa apropiadamente el comportamiento de la dependencia angular. Cabe aclarar aquí que, en general, este gráfico se presenta acompañado de un signo + para el lóbulo superior y uno - para el inferior. Ello intenta representar el signo de la función de onda ($\cos\theta$) antes de haber tomado su cuadrado. Esta información es trascendente en el momento de analizar sobreposición de funciones de onda de diferentes átomos en la interpretación del enlace químico.

22-5. Mediante la evaluación de las integrales apropiadas, calcular $< r >$ en los estados *2s*, *2p* y *3s* del átomo de hidrógeno. Comparar con los resultados de la función 22-23 del texto: $< r_{nl} > = 1/2a_o[3n^2 - l(l + 1)]$.

La definición del valor esperado de la distancia al núcleo puede obtenerse aplicando la ecuación 20-7 del texto de Castellan para el operador r, que es un simple operador multiplicativo, es decir

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* r \Psi \, d\tau \qquad \text{(XXII-13)}$$

a) $2s$. Sustituyendo la función de onda $2s$, de la ecuación (XXII-8) en (XXII-13), se obtiene

$$\langle r_{2S} \rangle = \frac{1}{64}\left(\frac{2}{\pi a_o^3}\right)\left[\int_o^\infty \left(2 - \frac{r}{a_o}\right)^2 e^{-r/a_o} r^3 dr \int_o^\pi \operatorname{sen}\theta \, d\theta \int_o^{2\pi} d\phi\right]$$

La integral para los ángulos es 4π, como se mostró en el inciso a) del problema 22-3,

$$\langle r_{2S} \rangle = \frac{1}{8 a_o^3}\int_o^\infty \left(2 - \frac{r}{a_o}\right)^2 e^{-r/a_o} r^3 dr$$

Haciendo operaciones

$$\langle r_{2S} \rangle = \frac{1}{8a_o^3}\left[4\int_o^\infty r^3 e^{-r/a_o} dr - \frac{4}{a_o}\int_o^\infty r^4 e^{-r/a_o} dr + \frac{1}{a_o^2}\int_o^\infty r^5 e^{-r/a_o} dr\right]$$

y aplicando ahora la fórmula para la integral definida

$$\int_o^\infty r^n e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}} \qquad \text{(XXII-14)}$$

alcanzamos el resultado

$$\langle r_{2S} \rangle = \frac{1}{8a_o^3}\left[4 \cdot 3!\, a_o^4 - \frac{4}{a_o} 4!\, a_o^5 + \frac{5!}{a_o^2} a_o^6\right]$$

$$\langle r_{2S} \rangle = \frac{4!\, a_o}{8}(1 - 4 + 5) = 6a_o$$

que es idéntico al que se tiene empleando la fórmula para $\langle r_{nl} \rangle$ del enunciado

$$\langle r_{20} \rangle = \frac{1}{2} a_o (3 \cdot 2^2) = 6a_o$$

b) $2p$. Emplearemos el orbital

$$\Psi_{2P_z} = \frac{1}{8}\left(\frac{2}{\pi a_o^3}\right)^{1/2} \frac{r}{a_o} e^{-r/2a_o} \cos\theta$$

sustituido en la ecuación (XXII-13), lo que conduce a

$$\langle r_{2P_z} \rangle = \frac{1}{64}\left(\frac{2}{\pi a_o^3}\right)\frac{1}{a_o^2}\int_o^\infty r^5 e^{-r/a_o} dr \int_o^\pi \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta d\theta \int_o^{2\pi} d\phi$$

La integral para ϕ es 2π. Para θ,

$$\int_o^{\pi} \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta \, d\theta = -\frac{\cos^3\theta}{3}\Big|_o^{\pi} = 2/3$$

y para r, utilizando (XXII-14)

$$\int_o^{\infty} r^5 e^{-r/a_o} dr = 5!\, a_o^6$$

Sustituyendo estos tres resultados,

$$\langle r_{2P_z} \rangle = \frac{1}{8} a_o \left(\frac{1}{3}\right) 5! = 5a_o$$

Lo mismo se obtiene de $< r_{nl} >$ del enunciado pues

$$\langle r_{21} \rangle = \frac{1}{2} a_o [3 \cdot 2^2 - 1(2)] = 5a_o$$

c) *3s*. Sustituyendo (XXII-12) en (XXII-13) tenemos

$$\langle r_{3S} \rangle = \frac{1}{3^{10}} \left(\frac{3}{\pi a_o^3}\right) \int_o^{\infty} \left(27 - 18\frac{r}{a_o} + 2\frac{r^2}{a_o^2}\right)^2 e^{-2r/3a_o} r^3 dr \cdot$$

$$\times \int_o^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, d\theta \int_o^{2\pi} d\phi$$

Como la integral angular es nuevamente 4π,

$$\langle r_{3S} \rangle = \frac{4}{3^9 a_o^3} \left[729 \int_o^{\infty} r^3 e^{-2r/3a_o} dr - \frac{972}{a_o} \int_o^{\infty} r^4 e^{-2r/3a_o} dr + \right.$$

$$+ \frac{432}{a_o^2} \int_o^{\infty} r^5 e^{-2r/3a_o} dr - \frac{72}{a_o^3} \int_o^{\infty} r^6 e^{-2r/3a_o} dr +$$

$$\left. \frac{4}{a_o^4} \int_o^{\infty} r^7 e^{-2r/3a_o} dr \right]$$

Empleando (XXII-14) en todas estas integrales obtenemos

$$\langle r_{3S} \rangle = \frac{4}{3a^9 a_o^3} \left[729 \cdot 3! \left(\frac{3a_o}{2}\right)^4 - \frac{972}{a_o} 4! \left(\frac{3a_o}{2}\right)^5 + \frac{432}{a_o^2} \left(\frac{3a_o}{2}\right)^6 5! - \right.$$

$$\left. - \frac{72}{a_o^3} 6! \left(\frac{3a_o}{2}\right)^7 + \frac{4}{a_o^4} 7! \left(\frac{3a_o}{2}\right)^8 \right]$$

$$\langle r_{3S} \rangle = a_o \left(\frac{9}{2} - 36 + 120 - 180 + 105\right) = \frac{27}{2} a_o$$

resultado nuevamente idéntico al alcanzado empleando $< r_{nl} >$,

$$\langle r_{30} \rangle = \frac{1}{2} a_o [3^2(3)] = \frac{27}{2} a_o$$

6. Calcular el valor esperado de la energía potencial $V(r) = -e^2/r$ para el átomo de hidrógeno en los estados *1s*, *2s*, *2p* y *3s*. Calcular el valor esperado de la energía cinética en cada uno de los estados.

Para la energía potencial, de acuerdo a la ecuación (20-7) del texto de Castellan,

$$\langle V \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{e^2}{r} \right) \Psi \, d\tau \qquad \text{(XXII-15)}$$

a) *1s*. Empleando (XXII-3) en (XXII-15) y recordando que la integral para los ángulos es 4π (inciso (a) del problema 22-3),

$$\langle V_{1S} \rangle = 4 \left(-\frac{e^2}{a_o^3} \right) \int_o^\infty r e^{-2r/a_o} \, dr$$

Evaluando la integral definida mediante (XXII-14)

$$\langle V_{1S} \rangle = -\frac{4e^2}{a_o^3} \left(\frac{a_o^2}{4} \right) = -\frac{e^2}{a_o} \qquad \text{(XXII-16)}$$

Para la energía cinética, el operador asociado es

$$\mathbf{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

lo que lleva a que su valor esperado sea

$$\langle K \rangle = \int \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi \, dz$$

sustituyendo nuevamente (XXII-13) y aprovechando el hecho de que el laplaciano de una función sólo dependiente de r puede evaluarse como

$$\nabla^2 f(r) = \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \qquad \text{(XXII-17)}$$

obtenemos

$$\langle K_{1S} \rangle = \left(\frac{4}{a_o^3} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_o^\infty r^2 e^{-r/a_o} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) e^{-r/a_o} \, dr$$

$$\langle K_{1S} \rangle = -\frac{2\hbar^2}{a_o^3 m} \left[\frac{1}{a_o^2} \int_o^\infty e^{-2r/a_o} \, r^2 dr - \frac{2}{a_o} \int_o^\infty e^{-2r/a_o} \, r dr \right]$$

Volviendo a emplear la integral (XXII-14) se tiene

$$\langle K_{1S} \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma}$$

Remplazando, en esta última ecuación, uno de los factores a_o en el denominador por

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

que es la ecuación (19-20) del texto de Castellan, obtenemos

$$\langle K_{1S} \rangle = \frac{e^2}{2a_o}$$

Comparando este resultado con aquel para la energía potencial en la ecuación (XXII-16), es claro que

$$-2 \langle K_{1S} \rangle = \langle V_{1S} \rangle$$

Esta relación se conoce como teorema virial y es válida para cualquier estado del átomo de hidrógeno. Más aún, dicha relación se cumple en todo sistema donde la energía potencial dependa del inverso de r, es decir, todo problema de electrostática. En adelante, para los siguientes incisos, calcularemos el valor esperado de $V(r)$ por (XXII-15) y aquél de la energía cinética de

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \qquad \text{(XXII-18)}$$

b) *2s.* Sustituyendo (XXII-8) en (XXII-15)

$$\langle V_{2S} \rangle = \frac{4\pi}{64} \left(\frac{2}{\pi a_o^3} \right) (-e^2) \int_o^\infty \left(2 - \frac{r}{a_o} \right)^2 \frac{1}{r} e^{-r/a_o} \, r^2 dr$$

Desarrollando y empleando (XXII-14) se llega a

$$\langle V_{2S} \rangle = \frac{-e^2}{8a_o^3} 4 \left[\int_o^\infty r e^{-r/a_o} \, dr - \frac{4}{a_o} \int_o^\infty r^2 e^{-r/a_o} \, dr + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{a_o^2} \int_o^\infty r^3 e^{-r/a_o} \, dr \right]$$

$$\langle V_{2S} \rangle = \frac{-e^2}{8a_o^3} \left[4a_o^2 - \frac{4}{a_o} 2a_o^3 + \frac{1}{a_o^2} 3! \, a_o^4 \right] = -\frac{e^2}{4a_o}$$

y del teorema virial (XXII-18)

$$\langle K_{2S} \rangle = \frac{e^2}{8a_o}$$

c) *2p.* Empleando Ψ_{2p_z} en (XXII-15),

$$\langle V_{2p} \rangle = \frac{1}{64} \left(\frac{2}{\pi a_o^3} \right) \left(-\frac{e^2}{a_o^2} \right) \int_o^\infty r^3 e^{-r/a_o} \, dr \int_o^\pi \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta \, d\theta$$

$$\times \int_o^{2\pi} d\phi$$

En la solución del problema anterior desarrollamos las integrales para los ángulos, siendo $4\pi/3$ el resultado. Realizando también la integral para r mediante (XXII-14) tenemos

$$\langle V_{2p} \rangle = -\frac{e^2}{24a_o^5}(3!\, a_o^4) = -\frac{e^2}{4a_o}$$

resultado idéntico al de $\langle V_{2S} \rangle$.

Por el teorema virial,

$$\langle K_{2p} \rangle = \frac{e^2}{8a_o}$$

d) *3s*. Finalmente, empleando (XXII-12) en (XXII-15),

$$\langle V_{3S} \rangle = \frac{4\pi}{(243)^2}\left(\frac{3}{\pi a_o^3}\right)(-e^2)\int_o^\infty \left(27 - 18\frac{r}{a_o} + 2\frac{r^2}{a_o^2}\right) e^{-2r/3a_o}\, r dr$$

La evaluación de la integral como en los casos anteriores conduce a

$$\langle V_{3S} \rangle = -\frac{e^2}{9a_o}$$

y entonces

$$\langle K_{3S} \rangle = \frac{e^2}{18a_o}$$

22-7. a) ¿Cuántos niveles de energía aparecen en la separación de Zeeman del nivel *d* del hidrógeno?

b) ¿Cuántas líneas aparecen en la transición *3d* a *2p* en presencia de un campo magnético?

---

a) La energía de un átomo de hidrógeno con un electron *3d* es, en presencia de un campo magnético,

$$E'_{3d} = E_{3d} + (m + 2m_s)\,\mu_1 H$$

siendo E_{3d} la energía en ausencia del campo, m y m_s números cuánticos, μ_1 el magnetón de Bohr

$$\mu_1 = \frac{eh}{2mc} = 0.9273 \times 10^{-20}\ \frac{\text{erg}}{\text{gauss}}$$

y H el campo magnético aplicado.

Para el estado *3d*, m y m_s tienen los posibles valores

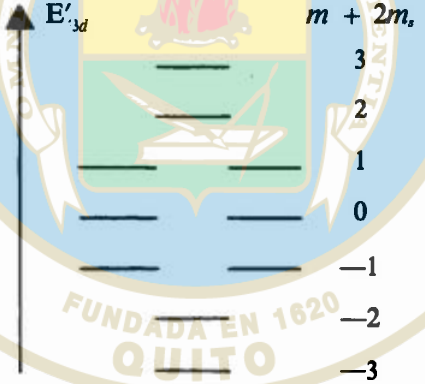
$$m = -2, -1, 0, 1, 2$$
$$m_s = \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}$$

Por tanto, $m + 2m_s$ puede tomar valores $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Debido a ello, E'_{3d} podrá tomar siete diferentes valores en presencia de un campo magnético.

Las posibilidades de sumar m y m_s son diez:

m	2	1	0	−1	−2	2	1	0	−1	−2
m_s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$m + 2m_s$	3	2	1	0	−1	1	0	−1	−2	−3

En total se tienen diez estados, pero aquellos con $m + 2m_s = 1, 0, -1$ están doblemente degenerados



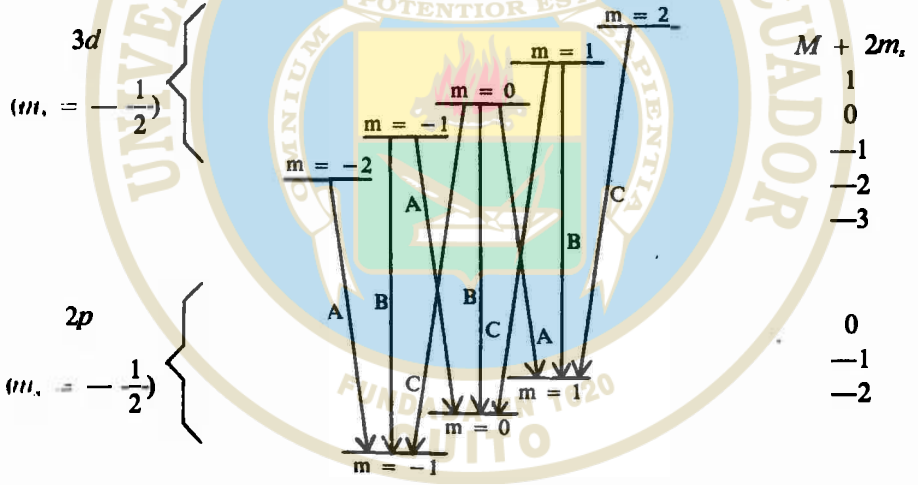
b) Como se ilustra en el texto, la separación del orbital *2p* en un campo magnético se dá en seis estados, un par de ellos degenerados

m	1	0	−1	1	0	−1
m_s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$m + 2m_s$	2	1	0	0	−1	−2

Como en toda transición $\Delta m_s = 0$, un electrón *3d* con $m_s = -1/2$ (por ejemplo) proveniente de un estado con $m + 2m_s = 1, 0, -1, -2. -3$ (ver tabla del inciso a)) sólo tendría accesibles los tres estados *2p* con $m_s = -1/2$ (para los cuales $m + 2m_s = 0, -1, -2$).

Por otra parte Δm debe ser 0, 1 ó −1, lo cual impone restricciones adicionales.

Resolveremos el problema diagramáticamente. Para respetar $\Delta m_s = 0$, colocamos en el diagrama sólo aquellos estados con $m_s = -1/2$, pues para $m_s = 1/2$ se tendrán otras tantas transiciones equivalentes

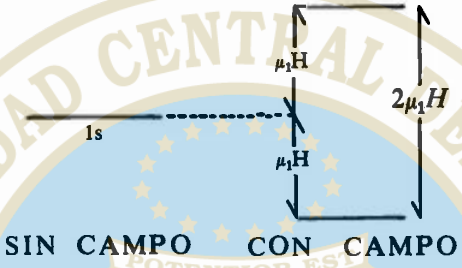


Ya que la separación de Zeeman entre dos estados *3d'* o *2p'* con *m* consecutivos es la misma, de las nueve transiciones posibles, sólo tendremos 3 frecuencias de transición diferentes, las que hemos etiquetado con las letras *A*, *B* y *C* en la figura. *A* corresponde a $\Delta m = 1$, *B* a $\Delta m = 0$ y *C* a $\Delta m = -1$.

---

8. Calcular la intensidad de un campo magnético necesaria para producir una separación Zeeman $\bar{\nu} = 1/\lambda = 10\ \text{cm}^{-1}$.

Para el estado basal del átomo de hidrógeno, *1s*, al aplicar un campo magnético de magnitud H, existe un desdoblamiento en dos niveles. El estado de menor energía difiere de aquel en ausencia de campo en $-\mu_1 H$, y el de mayor energía en $\mu_1 H$.



La separación de Zeeman en un campo es entonces

$$\Delta E = 2\mu_1 H$$

Además,

$$\Delta E = h\nu = hc\left(\frac{1}{\lambda}\right) \qquad \text{(XXII-19)}$$

lo que sustituido en (XXII-19) conduce a

$$\frac{hc}{\lambda} = 2\mu_1 H$$

Despejando H y sustituyendo valores se alcanza el resultado:

$$H = \frac{hc}{2\mu_1}\left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

$$H = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \text{ cm/seg})(10 \text{ cm}^{-1})}{2(0.9273 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss})}$$

$$H = 10.71 \times 10^4 \text{ gauss}$$

XXIII

El enlace covalente

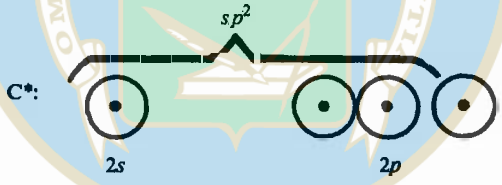
1. a) Bosqueje el sistema de enlaces dobles en el 1,3 butadieno.
b) Compare los enlaces dobles en el 1,3 butadieno con los del 1,4 pentadieno.
c) Demuestre que cualquier hidrocarburo que contenga un sistema conjugado de enlaces dobles es planar en la región de conjugación.

---

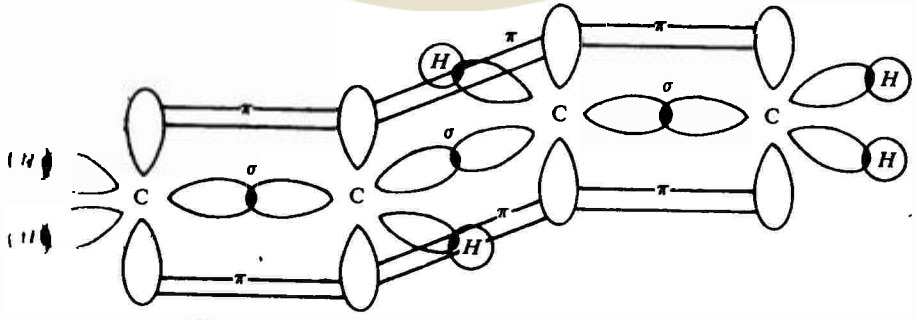
a) La fórmula molecular del 1,3 butadieno es

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Como puede observarse, cada átomo de carbono está unido a tres átomos vecinos. De ello, es congruente suponer una hibridación sp^2 en cada uno de los carbonos

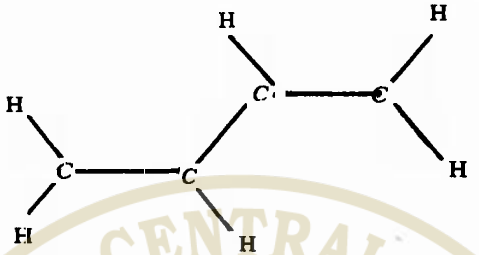


El electrón restante ocuparía un orbital p no hibridado, como se muestra en el diagrama. De acuerdo con esto podemos obtener el siguiente bosquejo de enlace en el 1,3 butadieno.

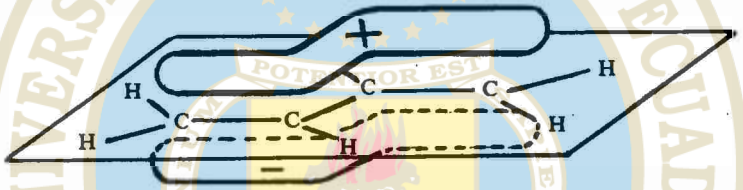


Se observa que para una geometría planar, en la cual los orbitales no hibridados de cada carbón apuntan en la misma dirección, existe una interacción múltiple tipo π entre los átomos de carbono.

Sobre el plano de la molécula tendríamos las uniones σ, cuyo esqueleto sería



Por otra parte, los orbitales p no hibridados formarían un sistema π deslocalizado



b) En el 1,4 pentadieno,

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

el carbono central está unido a cuatro átomos, así que para éste habría que suponer una hibridación sp^3. Debido a ello, no se tiene en este metileno un orbital p no hibridado que forme parte de un sistema π deslocalizado sobre y debajo de toda la molécula. Es decir, en el 1,4 pentadieno se tienen simplemente dos dobles ligaduras aisladas, mientras que en el primer caso existe una interacción π a lo largo de toda la molécula (por encima y debajo del plano molecular).

Desde el punto de vista de la teoría de unión valencia, podríamos proponer las siguientes dos estructuras resonantes para el 1,3, butadieno.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad \dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$$

Los puntos representan la localización de los cuatro electrones del sistema π. Como siempre, la presencia de estructuras resonantes estabiliza a las moléculas, de donde podemos asegurar que aquellas con dobles enlaces conjugados son más estables.

c) Para un sistema con dobles enlaces conjugados, la mayor estabilidad se dá entonces cuando los orbitales p no hibridados pueden interactuar por encima y por debajo del plano de la molécula, que contiene los enlaces sigma. De ello que los

átomos involucrados en el sistema conjugado adquieran una configuración plana.

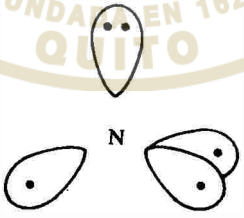
23-2. El nitrógeno forma dos tipos diferentes de compuestos en los cuales está vinculado a tres átomos. En el amoniaco y las aminas, la configuración es piramidal, mientras que en el ión NO_3^- es planar. Bosqueje las posibilidades de hibridación para los dos casos. (Insinuación: N^+ es isoelectrónico con el carbono).

La configuración electrónica de valencia para el átomo de nitrógeno es:

NH_3 y aminas: Si cada uno de los tres electrones *p* del nitrógeno formara un enlace con un átomo de hidrógeno, el ángulo H-N-H en el amoniaco sería de 90°. Se sabe que dicho ángulo es de 106°. Por lo tanto, una descripción más congruente se obtiene al suponer una hibridación sp^3, con uno de los orbitales híbridos conteniendo dos electrones.

El ángulo entre dos orbitales sp^3 es de 109.5°, valor que es bastante más cercano al experimental de 106°.

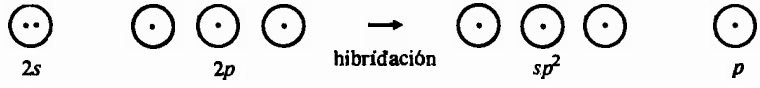
Uno de los orbitales sp^3 no entraría a formar parte del enlace, ya que está totalmente ocupado. A este orbital se le donomina "de par solitario". El diagrama de hibridación sería:



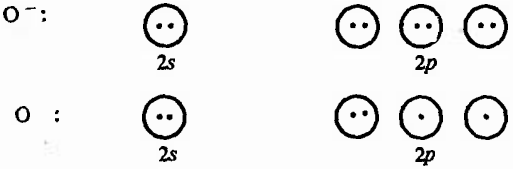
sp^3 (Tetraédrico)

NO_3^-: La configuración planar del NO_3^- hace suponer una hibridación sp^2 similar a la del carbono en el problema 23-1.

Siguiendo la sugerencia, digamos que el nitrógeno se encuentra como el ión N^+

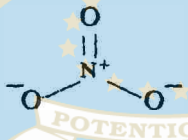


Cada orbital sp^2 se enlazaría con un oxígeno. Ya que la carga neta del nitrato es —1, dos de los oxígenos deben ser iones O^- y el tercero un átomo neutro. Las configuraciones electrónicas de valencia para estas especies son:

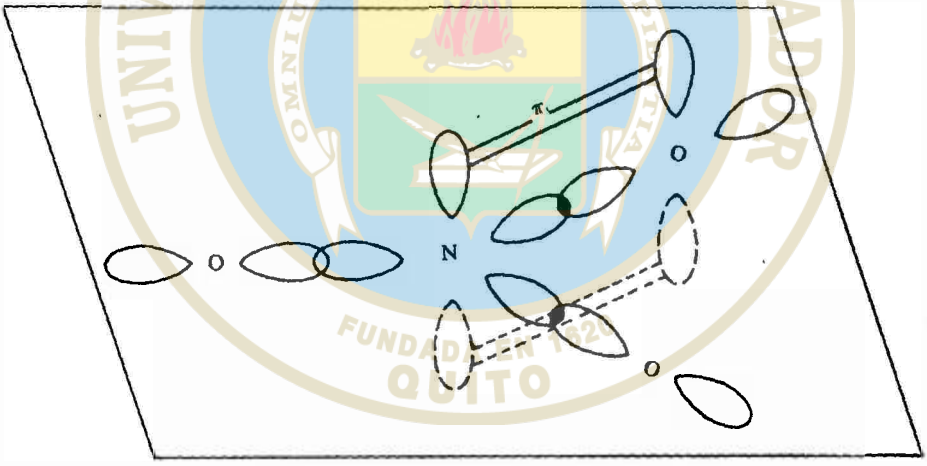


Por tanto, ante los O^- el orbital sp^2 del N^+ podrá enlazarse (enlace sigma) con el orbital p incompleto del oxígeno, mientras que ante el O existe además la posibilidad de un enlace π entre el segundo orbital p incompleto del oxígeno y el no hibridado del N^+.

Podríamos entonces bosquejar la estructura del NO_3^- como



O bien, mostrando sólo los orbitales de enlace



23-3. El enlace "mono-electrónico" es estable en la especie H_2^+ gracias a la resonancia entre las estructuras

$$H^+ \cdot H \quad \text{y} \quad H \cdot H^+$$

Sugiera una razón por la cual este tipo de enlace mono-electrónico no se observa entre dos átomos desiguales A y B para dar $(AB)^+$.

La razón es que, en este caso, la energía de las estructuras resonantes

$$A^+ \cdot B \quad \text{y} \quad A \cdot B^+$$

es muy diferente. Si *A* es más electronegativo que *B*, la primera de las estructuras tendrá una energía mucho mayor que la segunda. Debido a ello se tendría una mínima estabilización debida a resonancia.

23-4. El ión Ni^{2+} forma dos tipos de complejos con números de coordinación cuatro; uno es tetraédrico; el otro es cuadrado. ¿Cuál de estos tipos tiene momento magnético debido a espines de electrones no pareados?

De la tabla 22-5 del texto de Castellan, la configuración del átomo de niqueles: Ni – [Ar] $3d^8 4s^2$. En este caso los electrones *4s* son los más suceptibles de ionizarse, así que para el Ni^{2+} tenemos la siguiente configuración de valencia:

Ni^{2+} :

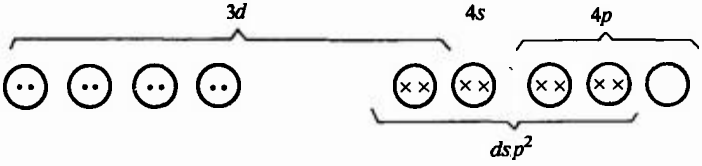
Los complejos tetraédricos del Ni deben presentar hibridación sp^3, es decir, los electrones coordinados por los ligantes ocuparían los cuatro orbitales híbridos sp^3 resultantes de la hibridación *4s-4p*, y de acuerdo al siguiente diagrama

Ni^{2+}(Tetraédrico)

presentarían dos electrones desapareados.

Por otra parte, la geometría cuadrada requiere de una hibridación dsp^2, lo cual sólo es posible si se acoplan los espines en la caja *3d* para dejar libre un orbital *d* para la hibridación

Ni^{2+}(cuadrado)



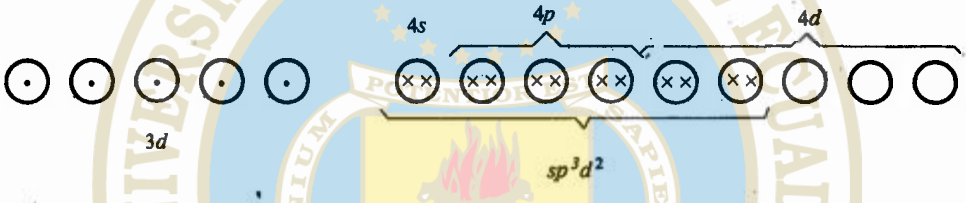
Aquí no existirían electrones desapareados.

La respuesta al problema es entonces: el tetraédrico.

23-5. El ión Fe^{3+} forma dos tipos de complejos con números de coordinación seis. Ambos son octaédricos con hibridación sp^3d^2. En un tipo (complejo de orbital interno) se emplean en la hibridación dos orbitales *3d*, y en otro tipo (complejo de orbital externo) se emplean dos orbitales *4d*. ¿Cuál tiene mayor momento magnético, el complejo de orbital interno o el de orbital externo?

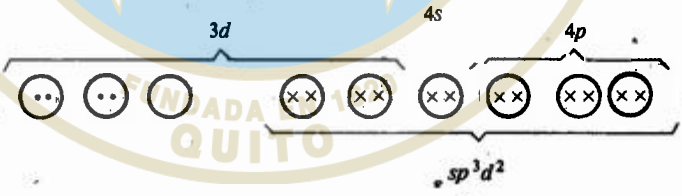
Ya que el átomo de fierro tiene una configuración electrónica basal Fe = [Ar] $3d^64s^2$, tenemos para el Fe^{3+} una configuración de valencia $3d^5$. Para el complejo de orbital externo, la hibridación sp^3d^2 permite cinco electrones no pareados, como se muestra

Fe^{3+}(externo)



Para el acaso del complejo de orbital interno, como dos orbitales *3d* van a emplearse en la hibridación, es necesario aparear los electrones del Fe^{3+}, disminuyendo el momento magnético (hay un sólo electron desapareado), como se oberva

Fe^{3+} (interno)



Así, presentarán mayor momento magnético los complejos de orbital externo.

23-6. Empleando las definiciones de V_I y V_{II} en las ecuaciones (23-9) y (23-10), demuestre que las dos integrales de la ecuación (23-26) se pueden transformar, la una en la otra, por medio del operador de intercambio. Demuestre que lo mismo es válido para las dos integrales de la ecuación (23-31).

De las ecuaciones (23-9) y (23-10) del texto de Castellan, las definiciones de V_I y V_{II} son

$$V_I = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$V_{II} = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

El operador de intercambio I aplicado sobre cualquier función, f, de las coordenadas de dos electrones, intercambia ambas, es decir

$$I[f(1, 2)] = f(2, 1)$$

Una propiedad interesante del operador I es que él es su propia inversa, o sea, aplicado dos veces sobre la misma función no la altera en absoluto. Aplicando I sobre ambos lados de la ecuación anterior tenemos

$$I^2[f(1, 2)] = I[f(2, 1)] = f(1, 2)$$

Ambas energías, V_I y V_{II} son funciones de las coordenadas de dos electrones, así que I puede actuar sobre ellas. Así,

$$I[V_I] = I\left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right]$$

Intercambiando las coordenadas uno y dos,

$$I[V_I] = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{R} = V_{II} \qquad \text{(XXIII-1)}$$

puesto que $r_{12} = r_{21}$. Similarmente puede verse que

$$I[V_{II}] = V_I \qquad \text{(XXIII-2)}$$

De las definiciones

$$\Psi_I = \Psi_a(1)\,\Psi_b(2)$$

$$\Psi_{II} = \Psi_a(2)\,\Psi_b(1)$$

es claro que

$$I[\Psi_{II}] = \Psi_I \qquad \text{(XIII-3)}$$

$$I[\Psi_I] = \Psi_{II}$$

La ecuación (23-26) indica que (XIII-4)

$$\int \Psi_I V_I \Psi_I d\tau = \int \Psi_{II} V_{II} \Psi_{II} d\tau$$

Aplicando el operador I al lado izquierdo, éste puede introducirse en la integral, pues ésta abarca las coordenadas de ambos electrones, es decir,

$$\mathrm{I}[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_I d\tau] = \int \mathrm{I}[\Psi_I V_{ij} \Psi_I] d\tau$$

Ahora bien, intercambiar coordenadas a un producto de funciones es equivalente a multiplicar cada factor con las coordenadas intercambiadas, y entonces

$$\mathrm{I}[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_I d\tau] = \int \mathrm{I}[\Psi_I] \mathrm{I}[V_{ij}] \mathrm{I}[\Psi_I] d\tau$$

Empleando en ésta ecuación las fórmulas (XXIII-1) y (XXIII-4)

$$\mathrm{I}[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_I d\tau] = \int \Psi_{II} V_{ij} \Psi_{II} d\tau$$

con lo que se demuestra que el lado derecho de (23-26) se transforma en el izquierdo ante I. Similarmente y debido a que I^2 es la transformación idéntica, podemos aplicar nuevamente I en la última relación para alcanzar

$$\mathrm{I}^2[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_I d\tau] = \int \Psi_I V_{ij} \Psi_I d\tau = \mathrm{I}[\int \Psi_{II} V_{ij} \Psi_{II} d\tau]$$

donde también el lado izquierdo de (23-26) se convierte en el derecho ante I.

En cuanto a la ecuación (23-31),

$$\int \Psi_I V_{ij} \Psi_{II} d\tau = \int \Psi_{II} V_{ij} \Psi_I d\tau$$

la demostración es enteramente similar:

$$\mathrm{I}[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_{II} d\tau] = \int \mathrm{I}[\Psi_I] \mathrm{I}[V_{ij}] \mathrm{I}[\Psi_{II}] d\tau$$

Empleando ahora (XXIII-2), (XXIII-3) y (XXIII-4)

$$\mathrm{I}[\int \Psi_I V_{ij} \Psi_{II} d\tau] = \int \Psi_{II} V_{ij} \Psi_I d\tau$$

Aplicando nuevamente I a ésta última relación tenemos

$$\int \Psi_I V_{ij} \Psi_{II} d\tau = \mathrm{I}[\int \Psi_{II} V_{ij} \Psi_I d\tau]$$

que es lo que deseaba demostrarse.

23-7. Sean α y β las dos funciones de onda del espín, correspondientes a los dos valores posibles del número cuántico del espín; entonces $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín α. Las funciones posibles del espín para dos electrones son: $\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$; $\sigma_2 = \alpha(1)\beta(2)$; $\sigma_3 = \beta(1)\alpha(2)$; $\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$. Haciendo combinaciones lineales donde sea necesario, mostrar qué tres funciones son simétricas (estado triplete) y cuál antisimétrica (estado singulete) ante el intercambio de los dos electrones.

Las funciones $\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$ y $\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$ son simétricas ante en intercambio de los dos electrones, pues

$$I[\sigma_1] = I[\alpha(1)\alpha(2)] = \alpha(2)\alpha(1) = \alpha(1)\alpha(2) = \sigma_1$$

$$I[\sigma_4] = I[\beta(1)\beta(2)] = \beta(2)\beta(1) = \beta(1)\beta(2) = \sigma_4$$

Sin embargo σ_2 y σ_3 se transforman una en otra al operar sobre ellas con I, es decir

$$I[\sigma_2] = I[\alpha(1)\beta(2)] = \alpha(2)\beta(1) = \sigma_3 \qquad \text{(XXIII-5)}$$

$$I[\sigma_3] = I[\beta(1)\alpha(2)] = \beta(2)\alpha(1) = \sigma_2 \qquad \text{(XXIII-6)}$$

Sin embargo, las funciones $\sigma_2 + \sigma_3$ y $\sigma_2 - \sigma_3$ cumplen con las condiciones de simetría requeridas puesto que, aprovechando (XXIII-5) y (XXIII-6), es claro que

$$I[\sigma_2 + \sigma_3] = I[\sigma_2] + I[\sigma_3] = \sigma_3 + \sigma_2 = (\sigma_2 + \sigma_3) \text{ simétrica}$$

$$I[\sigma_2 - \sigma_3] = I[\sigma_2] - I[\sigma_3] = \sigma_3 - \sigma_2 = (-1)(\sigma_2 - \sigma_3) \text{ antisimétrica}$$

Así, las funciones de espín simétricas son:

ESTADO TRIPLETE: $\{ \sigma_1, \sigma_2 + \sigma_3, \sigma_4 \}$

y aquella antisimétrica ante la permutación de los electrones es:

ESTADO SINGULETE: $\{ \sigma_2 - \sigma_3 \}$

XXIV

Fundamentos de espectroscopía

24-1. Las líneas espectrales se describen de diferentes maneras; por la frecuencia, ν; por la longitud de onda, λ; y por el número de onda, $1/\lambda = \bar{\nu}$. Observe que $\nu\lambda = c$, la velocidad de la luz, $c = 3.0$ por 10^{10} cm/seg. La diferencia de frecuencia entre las líneas adyacentes en el espectro rotatorio del HCl es 6.33×10^{11} seg^{-1}. Expresar este número como una diferencia en la longitud de onda y en términos de una diferencia en el número de onda.

Si $c = \nu\lambda$, entonces $\Delta\nu\Delta\lambda = c$, por lo tanto

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\Delta\nu}$$

y como $1/\lambda = \bar{\nu}$

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{\Delta\nu}{c}$$

por lo tanto si $\Delta\nu = 6.33 \times 10^{11}$ seg^{-1},

$$\Delta\lambda = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}} = \frac{1}{21.1} \text{ cm}$$

$$\Delta\bar{\nu} = 21.1 \text{ cm}^{-1}$$

24-2. El espaciamiento entre dos líneas rotatorias adyacentes en el espectro de la molécula del HCl es $6.33 \times 10^{+11}$seg^{-1}. Calcular el momento de inercia para la molécula de HCl y el espaciamiento internuclear si las masas atómicas son H = 1.008 y Cl^{35} = 34.97.

De acuerdo con la ecuación (24-6) del texto de Castellan

$$\nu_J = (J+1)\frac{h}{4\pi^2 I} \qquad \text{(XXIV-1)}$$

Para dos líneas adyacentes

$$\nu_{J+1} - \nu_J = \Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I} \qquad \text{(XXIV-2)}$$

Despejando el momento de inercia de esta ecuación,

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = \frac{6.6252 \times 10^{-27}\ \text{erg-seg}}{4\pi^2(6.33 \times 10^{11}\ \text{seg}^{-1})} = 2.65 \times 10^{-40}\ \text{gm-cm}^2$$

Por otro lado, $I = \mu R_e^2$, en donde

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{M_H M_{Cl}}{M_H + M_{Cl}} \frac{1}{N_o}$$

ya que $N_o m = M$ siendo m la masa atómica y M el peso molecular. Por lo tanto

$$M = \frac{1.008(34.97)}{1.008 + 34.97} \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}\ \text{moléculas/mol}} = 1.627 \times 10^{-24}\ \text{gm}$$

y despejando Re,

$$R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.65 \times 10^{-40}\ \text{gm cm}^2}{1.627 \times 10^{-24}\ \text{gm}}} = 1.28 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

24-3. El átomo de yodo tiene una masa atómica de 126.90, mientras que el átomo de hidrógeno tiene una masa de 1.008. Si la separación internuclear en el HI es 1.604 Å, calcular el momento de inercia y la separación entre las frecuencias rotatorias.

El momento de inercia está dado por

$$I = \mu R_e^2$$

al igual que en el problema anterior,

$$\mu = \frac{126.9\,(1.008)}{126.9 + 1.008} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}\ \text{gm} = 1.66 \times 10^{-24}\ \text{gm}$$

y por lo tanto

$$I = 1.66 \times 10^{-24}\ \text{gm}\ (1.604 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2 = 4.272 \times 10^{-40}\ \text{gm-cm}^2$$

De la ecuación (XXIV-2) tenemos que la separación entre los niveles rotatorios es

$$\Delta\nu = \frac{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg}}{4\pi(4.272 \times 10^{-40} \text{ gm-cm}^2)} = 3.928 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

24-4. La frecuencia fundamental de vibración en la molécula de cloro es 1.688×10^{13} seg^{-1}.
Calcular las energías de los tres primeros niveles vibratorios.

Los niveles vibratorios de una molécula diatómica están dados por la ecuación (24-1) del texto de Castellan

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu_o \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{(XXIV-3)}$$

en donde ν_o es la frecuencia fundamental de vibración, por tanto, como la energía aumenta a medida que n aumenta los tres primeros estados serán los siguientes:

$$E_o = \frac{1}{2} h\nu_o = \frac{1}{2}(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg})(1.688 \times 10_{13} \text{ seg}^{-1})$$

$$E_o = 5.592 \times 10^{-}{}_{14} \text{ ergs}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_o = 3E_o = 16.78 \times 10^{-}{}_{14} \text{ ergs}$$

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu_o = 5E_o = 27.96 \times 10^{-}{}_{14} \text{ ergs}$$

24-5. Calcular la posición del centro de masa y el momento de inercia de cada una de las siguientes moléculas lineales:
a) la asimétrica $N^- = N^+ = 0$, con longitudes de enlace $N^- = N^+ = 1.126$ Å; y $N = 0 = 1.191$ Å.
b) la simétrica $0 = C = 0$, para la cual $C = 0 = 1.64$ Å
c) $H - C \equiv C - C \equiv N$, para la cual $C - H = 1.057$ Å; $C \equiv C = 1.203$ Å; $C - C = 1.382$ Å; y $C \equiv N = 1.157$ Å.

El centro de masa de una molécula lineal está dado por

$$CM = \frac{\Sigma m_i r_i}{\Sigma m_i}$$

donde m_i son las masas atómicas y r_i la distancia de cada átomo a un punto de referencia. El momento de inercia de una molécula lineal está dado por

$$I = \Sigma m_i r_i^2$$

en donde r_i es la distancia del i-ésimo átomo al centro de la masa.
De esta manera:

a) Tomando N^- como punto de referencia

$$C.M. = \frac{m_N R_{N^+ - N^-} + m_o(R_{N^+ - N^-} + R_{N-O})}{2m_N + m_o}$$

$$C.M. = 1.2006 \text{ Å}$$

$$I = [14.0067(1.2006)^2 + 14.0067(1.2006 - 1.126)^2 + 15.9994(1.126 + 1.191 - 1.2006)^2] \times \frac{10^{-16}}{6\,023 \times 10^{23}} = 6.676 \times 10^{-39} \text{ gm cm}^2$$

b) Tomando el oxígeno de la izquierda como punto de referencia

$$C.M. = \frac{m_C R_{C-O} + m_o(R_{C-O} + R_{C-O})}{m_C + 2m_o} = R_{C-O} = 1.164 \text{ Å}$$

$$I = [15.9994(1.164)^2 + 15.9994(1.164)^2] \frac{10^{-16}}{6\,023 \times 10^{23}} = 7.198 \times 10^{-39} \text{ gm cm}^2$$

c) Tomando el hidrógeno como punto de referencia

$$C.M. = \frac{(m_C R_{C-H} + m_C(R_{C-H} + R_{C\equiv C}) + m_C(R_{C-H} + R_{C\equiv C} + R_{C-C}) + m_N(R_{C-H} + R_{C\equiv C} + R_{C-C} + R_{C\equiv N}))}{m_H + 3m_C + m_N} = 2.955 \text{ Å}$$

$$I = [1.008(2.955)^2 + 12(2.955 - 1.057)^2 + 12(2.955 - 2.26)^2 + 12(3.642 - 2.955)^2 + 14.0067(4.799 - 2.955)^2] \frac{10^{-16}}{6\,023 \times 10^{23}} = 1.8449 \times 10^{-38} \text{ gm cm}^2$$

24-6. La constante de fuerza en el Br_2 es de 2.4 dinas/cm. Calcular la frecuencia fundamental de vibración y la energía de punto cero en Br_2.

La frecuencia fundamental en términos de la constante de fuerza está dada por

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_{Br}m_{Br}}{2m_{Br}} = \frac{m_{Br}}{2} = \frac{79.909}{2} = 39.955 \text{ gr/mol}$$

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2.4 \text{ dinas/cm } 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}}{39.955 \text{ gr/mol}}}$$

$$\nu_o = 3.027 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

La energía del punto cero está dada por

$$\epsilon_o = \frac{1}{2} h\nu_o = \frac{1}{2} 6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg } 3.027 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

$$\epsilon_o = 1.44 \text{ cal/mol}$$

24-7. Dadas las masas atómicas: H = 1.0078; D = 2.0141; Cl^{35} = 34.9689; Cl^{37} = 36.9659. La frecuencia fundamental de vibración en el HCl^{35} es 2891 cm^{-1}.

a) Suponiendo que la constante de fuerza no cambia, calcular las masas reducidas y las frecuencias fundamentales de vibración en el HCl^{37}, en el DCl^{35}, y en el DCl^{37}

b) Dado que la distancia internuclear es 1.2746 Å y es la misma para todos, calcular los momentos de inercia y la separación de las líneas rotatorias en el HCl^{35}, HCl^{37}, DCl^{35} y DCl^{37}.

---

a) Las masas reducidas serán

$$\mu_{HCl^{35}} = \frac{(1.0078)(34.9689)}{1.0078 + 34.9689} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6264 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{HCl^{37}} = \frac{(1.0078)(36.9659)}{1.0078 + 36.9659} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6289 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{DCl^{35}} = \frac{(2.0141)(34.9689)}{2.0141 + 34.9689} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 3.1619 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{DCl^{37}} = \frac{(2.0141)(36.9659)}{2.0141 + 36.9659} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 3.1712 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

Como $\bar{\nu}_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, para otra molécula si k es la misma tendremos $\bar{\nu}_o' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu'}}$. Dividiendo estas dos ecuaciones se tiene que

$$\frac{\bar{\nu}_o}{\bar{\nu}_o'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} \qquad \bar{\nu}_o = \bar{\nu}_o' \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

así,

$$\bar{\nu}_o(HCl^{37}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{1.6289 \times 10^{-24}}} = 2889 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_o(DCl^{35}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{3.1619 \times 10^{-24}}} = 2073 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_o(DCl^{37}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{3.1712 \times 10^{-24}}} = 2070 \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$I = \mu R_e^2$$

$$I_{HCl^{35}} = 1.6264 \times 10^{-24} \text{ gm } (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 2.6426 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$
$$I_{HCl^{37}} = 1.6289 \times 10^{-24} \text{ gm } (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 2.6463 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$
$$I_{DCl^{35}} = 3.1619 \times 10^{-24} \text{ gm } (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 5.1368 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$
$$I_{DCl^{37}} = 3.1712 \times 10^{-24} \text{ gm } (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 5.1519 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{h^2}{4\pi^2 I c} \qquad A = \frac{h}{4\pi^2 c} = 5.5978 \times 10^{-39} \qquad \Delta\bar{\nu} = \frac{A}{I}$$

$$\Delta\bar{\nu}_{HCl^{35}} = 21.183 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\bar{\nu}_{HCl^{37}} = 21.154 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\bar{\nu}_{DCl^{35}} = 10.898 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\bar{\nu}_{DCl^{37}} = 10.866 \text{ cm}^{-1}$$

24-8. Mediante la relación recurrente para las funciones asociadas de Legendre evaluar la integral

$$\int_o^{\pi}\int_o^{2\pi} P_{J'}^{|m'|} (\cos\theta)\, e^{-im\phi}\, x\, P_J^{|m|} (\cos\theta)\, e^{im\phi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$$

y entonces demostrar que $\Delta J = \pm 1$ para la radiación polarizada en x.

Esta integral es incorrecta pues los factores exponenciales no dependen del valor absoluto de m, sino del valor de m. Por lo tanto, la integral que hay que resolver es

$$\int_o^{\pi}\int_o^{2\pi} P_{J'}^{|m'|}(\cos\theta)\; e^{-i\,m'\phi}\; x\; P_J^{|m|}(\cos\theta)\; e^{im\phi}\;\operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$$

Sustituyendo las siguientes relaciones

$$x = r\ \operatorname{sen}\ \theta\ \cos\phi$$
$$\xi = \cos\theta$$
$$\operatorname{sen}\ \theta = \sqrt{1 - \cos^2\theta} = \sqrt{1 - \xi^2}$$
$$d(\cos\theta) = -\operatorname{sen}\ \theta\, d\theta$$
$$d\xi = -\operatorname{sen}\ \theta\, d\theta$$

tenemos que

$$r\int_{-1}^{1} P_J^{|m|}(\xi)\sqrt{1-\xi^2}\, P_{J'}^{|m'|}(\xi)\, d\xi \int_o^{2\pi} e^{-im'\phi}\cos\phi\, e^{im\phi}\, d\phi$$

La segunda integral se puede evaluar recordando que $e^{\pm i\phi} = \cos\phi \pm i\ \operatorname{sen}\phi$ y por lo tanto

$$\cos\phi = \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$$

sustituyendo este resultado en la segunda integral,

$$\int_o^{2\pi} e^{-im'\phi}\,\frac{1}{2}\left\{e^{i(m+1)\phi} + e^{i(m-1)\phi}\right\} d\phi$$

que vale (por la ortogonalidad de estas funciones)

$$0 \text{ si } m + 1 \neq m' \text{ ó } m - 1 \neq m'$$
$$2\pi/2 \text{ si } m + 1 = m' \text{ ó } m - 1 = m'$$

Para la primera integral podemos usar la relación de recurrencia (Ec. 21-93) del texto de Castellan)

$$(2J+1)(1-\xi^2)^{1/2}\, P_J^{|m|-1}(\xi) = P_{J+1}^{|m|}(\xi) - P_{n-1}^{|m|}(\xi)$$

así, la primera integral se convierte en

$$\int_{-1}^{1}\frac{1}{(2J+1)} P_J^{|m'|}(\xi)\left\{P_{J+1}^{|m|} - P_{J-1}^{|m|}(\xi)\right\} d\xi.$$

que vale

$$0 \text{ si } \begin{cases} J' \neq J+1 \text{ ó } J' \neq J-1 \\ \text{y } m' \neq m+1 \end{cases}$$

$$\frac{r}{(2J'+1)}\left(\frac{1}{J'+1/2}\right)\frac{(J'+|m'|)!}{(J'-|m'|)!} \quad \text{si} \begin{cases} J+1 = J' \text{ y } |m|+1 = |m'| \\ J-1 = J' \text{ y } |m|+1 = |m'| \end{cases}$$

por la ortogonalidad de las funciones asociadas de Legendre.

La condición sobre las m y m' siempre se satisface, pues de la segunda integral obtuvimos que

$$\Delta m = \pm 1$$

y la condición en J y J' establece que

$$\Delta J = \pm 1$$

que es lo que queríamos demostrar.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

XXV

Fuerzas intermoleculares

25-1. Combinando la ecuación termodinámica de estado con la ecuación de Van der Waals se puede demostrar que $(\partial \bar{E}/\partial \bar{V})_T = a/V^2$. Por debajo de la temperatura crítica, la ecuación de Van der Waals predice, aproximadamente, un volumen líquido igual a b y un volumen gaseoso igual a RT/p. Suponiendo que la sustancia obedece la ecuación de Van der Waals, ¿qué aumento de energía acompaña a la expresión isotérmica de un mol de la sustancia del volumen líquido al gaseoso?

El cambio de energía en una expansión isotérmica está dado por la relación

$$\Delta E = \int_{V_l}^{V_g} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)_T dV$$

Sustituyendo el valor de $(\partial \bar{E}/\partial \bar{V})_T$ que se obtiene a partir de la ecuación de Van der Waals tendremos

$$\Delta E = \int_{V_l}^{V_g} \frac{a dV}{V^2} = a\left[-\frac{1}{V}\right]_{V_l}^{V_g}$$

$$= a\left[\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_g}\right]$$

Como $V_l = b$ y $V_g = RT/p$ obtenemos,

$$\Delta E = a\left[\frac{1}{b} - \frac{p}{RT}\right]$$

Como $V_g >> V_l$, $1/V_l >> 1/V_g$ por lo tanto,

$$\Delta E \simeq \frac{a}{b}$$

25-2. La constante dieléctrica para el clorobenceno es:

t, °C	—50	—20	+20
ϵ	7.28	6.30	5.71

Suponiendo que la densidad, 1.11 g/cm³, no varía con la temperatura, calcule el momento dipolar de este compuesto. Peso molecular = 112.45.

Las ecuaciones (25-15) y (25-20) del texto de Castellan establecen que

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\left(\frac{M}{\varrho}\right) \qquad \text{(XXV-1)}$$

y

$$P = a + b\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(XXV-2)}$$

donde P es la polarización molar y

$$a = \frac{4\pi N_0 \alpha_o}{3} \qquad b = \frac{4\pi N_o \mu^2}{9k} \qquad \mu = \sqrt{\frac{9kb}{4\pi N_o}} = \text{momento dipolo}$$

si conocemos el valor de b podemos calcular el momento dipolo μ.

Los valores de a y b los podemos determinar a partir de la gráfica de P contra $1/T$, o, en forma más exacta, utilizando el método de regresión lineal descrito en el problema (V-9). De esta manera tenemos

$$n = 3$$

$$\Sigma x = 0.01184$$

$$\Sigma y = 195.132$$

$$\Sigma x^2 = 4.731 \times 10^{-5}$$

$$\Sigma(xy) = 0.774$$

Sustituyendo estas cantidades en las ecuaciones (V-24) y (V-25) tendremos

$$b = \frac{3(0.774) - 0.01184(195.132)}{3(4.731 \times 10^{-5}) - (0.01184)^2} = 6671.119$$

$$a = \frac{1}{3}[195.132 - 6671.119(0.01184)] = 38.715$$

y por lo tanto

$$\mu = \sqrt{\frac{9(1.38062 \times 10^{-16})(6671.119)}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}} = 1.047 \times 10^{-18} \text{ esu-cm}$$

$$\mu = 1.047\ D$$

25-3. Con base en los valores de la tabla 25-3, calcule la refracción molar del butano, el propeno y la acetona.

Como la refracción molar de una sustancia es aproximadamente igual a la suma de las refracciones de los grupos electrónicos que se encuentran en ella, tendremos, utilizando los valores de la tabla (25-3) del texto de Castellan.
para el butano C_4H_{10}

3 enlaces C—C, 10 enlaces C—H

$$R_{C_4H_{10}} = 3R_{C-C} + 10R_{C-H} = 3(1.21) + 10(1.70) = 20.63 \text{ cm}^3$$

para el propeno C_3H_6

1 enlace C=C, 1 enlace C—C, 6 enlaces C—H

$$R_{C_3H_6} = R_{C=C} + R_{C-C} + 6R_{C-H} = 4.15 + 1.21 + 6(1.70) = 15.56 \text{ cm}^3$$

y para la acetona C_3H_6O

2 enlaces C—C, 1 enlace C=O, 6 enlaces C—H

$$R_{C_3H_6O} = 2R_{C-C} + R_{C=O} + 6R_{C-H} = 2(1.21) + 1(3.42) + 6(1.70) = 16.04 \text{ cm}^3$$

25-4. Mediante el valor R_D de la tabla 25-3, calcule la polarizabilidad del agua.

La refracción molar y la polarización de una sustancia están relacionadas por la ecuación (25-23) del texto de Castellan,

$$R = \frac{4\pi N_o \alpha_o}{3} \qquad \text{(XXV-3)}$$

El valor de R_D para el agua es 3.76 cm³ (tabla 25-3 del texto de Castellan), por lo tanto, si despejamos α_o de la ecuación (XXV-3) obtenemos que

$$\alpha_o = \frac{3R}{4\pi N_o} = \frac{3(3.76)}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}$$

$$= 1.49 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

25-5. Compare la magnitud de la energía promedio de interacción entre dos moléculas en las siguientes situaciones: un líquido con un volumen molar de 20 cm³; un gas con un volumen molar de 20,000 cm³.

La energía de la interacción entre dos moléculas está dada por la ecuación (25-36) del texto de Castellan

$$\bar{E} = -\frac{2\pi N_o^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}} \qquad \text{(XXV-4)}$$

donde A es una constante de proporcionalidad con valor diferente para cada molécula, σ es el diámetro molecular y $\bar{V}$ es el volumen molar.

Tanto σ como A son propiedades que no cambian si la sustancia se encuentra en estado líquido o en estado gaseoso, ya que sólo dependen de la estructura interna de las moléculas que forman el líquido o gas. Por lo tanto

$$\frac{\bar{E}_l}{\bar{E}_g} = \frac{-\dfrac{2\pi N_o^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}_l}}{-\dfrac{2\pi N_o^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}_g}} = \frac{\bar{V}_g}{\bar{V}_l} = \frac{20000}{20} = 10^3$$

Es decir, la interacción entre las moléculas en estado líquido es mucho mayor que en estado gaseoso, pues, en promedio, se encuentran mucho más cerca unas de otras.

25-6. El potencial de Lennard-Jones $\epsilon = A/r^6 + B/r^n$ puede expresarse en términos de ϵ_m energía en el mínimo, y r_o, distancia de separación en el mínimo. Calcule A y B en términos de r_o, ϵ_m y n. Exprese el potencial en términos de los nuevos parámetros. Si σ es la distancia de separación cuando $\epsilon = 0$, hallar la relación entre r_o y σ.

A la distancia correspondiente al mínimo, la primera derivada de ϵ con respecto a r valdrá cero, es decir,

$$\left.\frac{d\epsilon}{dr}\right|_{r=r_o} = -\frac{6A}{r_o^7} - \frac{nB}{r_o^{n+1}} = 0$$

y la energía será igual a,

$$\epsilon_m = \frac{A}{r_o^6} + \frac{B}{r_o^n}$$

Como queremos expresar a A y a B en términos de ϵ_m y r_o tenemos, resolviendo este sistema de ecuaciones, que

$$B = 6\,\epsilon_m r_o^n/(6-n)$$

y

$$A = -n\epsilon_m r_o^6/(6-n)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Lennard-Jones obtenemos

$$\epsilon = \frac{\epsilon_m}{(6-n)}\left[-\frac{nr_o^6}{r^6} + \frac{6r_o^n}{r^n}\right]$$

Finalmente, ya que σ es la distancia a la cual $\epsilon = 0$, tendremos de la ecuación anterior, que

$$\epsilon(\sigma) = \frac{\epsilon_m}{(6-n)}\left[-\frac{nr_o^6}{\sigma^6} + \frac{6r_o^n}{\sigma^n}\right] = 0$$

Reordenando los términos de esta ecuación obtenemos la relación

$$\left(\frac{r_o}{\sigma}\right)^{n-6} = \frac{n}{6}$$

entre σ y r_o.

25-7. Empleando los resultados del problema 25-6, obsérvese la simplificación en la forma de ϵ si $n = 12$. Exprese ϵ en términos de ϵ_m y r_o y en términos de ϵ_m y σ, si $n = 12$.

Sustituyendo el valor de $n = 12$ en las ecuaciones del problema anterior

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} = \frac{1}{-6}\left[-12\,\frac{r_o^6}{r^6} + 6\,\frac{r_o^{12}}{r^{12}}\right]$$

reordenando obtenemos, para la energía en términos de r_o y ϵ_m,

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} = 2\left(\frac{r_o}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_o}{r}\right)^{12}$$

y como para $n = 12$

$$r_o^6 = 2\sigma^6$$

la energía en términos de r_o y σ es

$$\frac{\epsilon}{4\,\epsilon_m} = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$$

25-8. Calcular la energía de interacción de dispersión promedio, a 5 Å de separación entre dos moléculas de

a) neón, $\alpha = 0.392 \times 10^{-24}$ cm³, $h\nu_o = 497.2$ kcal
b) argón, $\alpha = 1.63 \times 10^{-24}$ cm³, $h\nu_o = 363.3$ kcal
c) kriptón, $\alpha = 2.46 \times 10^{-24}$ cm³, $h\nu_o = 322.7$ kcal
d) xenón, $\alpha = 4.01 \times 10^{-24}$ cm³, $h\nu_o = 279.7$ kcal
e) Representar gráficamente las temperaturas de ebullición, dadas en la sección 25-10, en función de la energía de dispersión.

La energía de dispersión entre dos moléculas está dada por la ecuación (25-31) del texto de Castellan

$$E_d = -\frac{3}{4} h\nu_o \frac{\alpha_o^2}{r^6} \qquad \text{(XXV-5)}$$

Por lo tanto:

a) Para neon

$$E_d = -\frac{3}{4}(497.2)\frac{(0.392 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -3.667 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol}$$

b) Para argón

$$E_d = -\frac{3}{4}(363.3)\frac{(1.63 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.0463 \text{ Kcal/mol}$$

c) Para kriptón

$$E_d = -\frac{3}{4}(322.7)\frac{(2.46 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.0937 \text{ Kcal/mol}$$

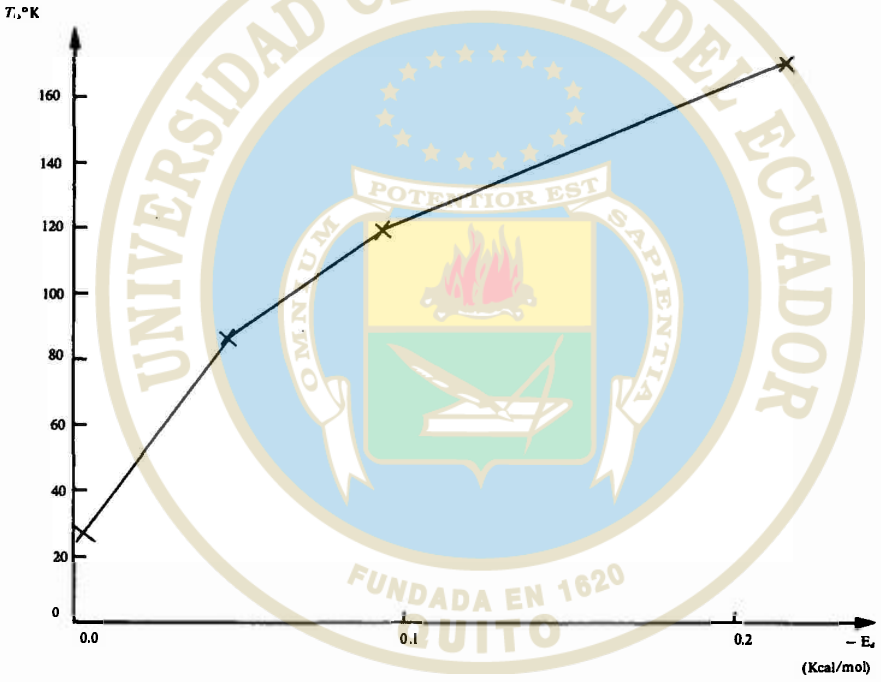
d) y para xenón

$$E_d = -\frac{3}{4}(279.7)\frac{(4.01 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.216 \text{ Kcal/mol}$$

e) Las temperaturas de ebullición están dadas en la tabla (25-4) del texto de Castellan. Utilizando estos datos y los obtenidos en los incisos anteriores, tenemos

	Ne	Ar	Kr	Xe
T_b°K =	27.3	87.3	119.9	165.1
$-E_d$ =	0.0036	0.0463	0.0937	0.216

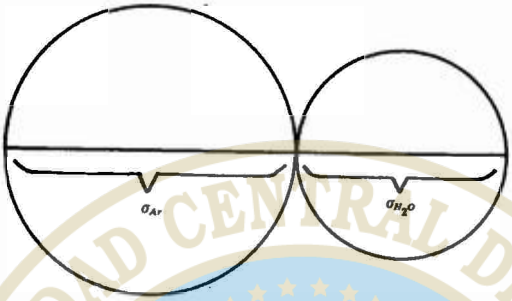
Por lo tanto la gráfica será



25-9. Para el argón, $\alpha = 1.63 \times 10^{-24}$ cm^3; para el agua, $\mu = 1.85 \times 10^{-18}$ ues cm. Calcule la energía de interacción de una molécula de argón simple con una de agua a la distancia de acercamiento máximo. Ambas moléculas pueden considerarse como esferas; para el argón, $\sigma = 3.08 \times 10^{-8}$ cm; para el agua $\sigma = 2.76 \times 10^{-8}$ cm. (*Nota*: el argón forma un hidrato sólido, $Ar.5H_2O$, en el cual la energía de "enlace" entre el agua y el argón es de 10 kcal aproximadamente).

La energía de interacción entre dos moléculas es (ecuación (25-29) del texto de Castellan)

$$W_i = -\frac{\alpha \mu^2}{r^6} \qquad \text{(XXV-5)}$$



De la figura podemos ver que la distancia de acercamiento máximo es

$$r = \frac{\sigma_{H_2O}}{2} + \frac{\sigma_{Ar}}{2} = \frac{3.08 \times 10^{-8}}{2} + \frac{2.76 \times 10^{-8}}{2} = 2.92 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Por lo tanto

$$W_i = -\frac{(1.63 \times 10^{-24})(1.85 \times 10^{-18})^2}{(2.92 \times 10^{-8})^6} = 8.999 \times 10^{-15} \text{ ergs}$$

$$W_i = 0.26 \text{ Kcal/mol}$$

---

10. Según la electrostática clásica, la polarizabilidad de una esfera perfectamente conductora es igual a r^3, donde r es el radio de la esfera. Aplicando esta relación y los datos de la tabla 25-2, compare el radio de las especies en la segunda fila de la tabla 25-2; O^{2-}, F^-, Ne, etc.

Combinando la ecuación (XXV-3) con la ecuación

$$\alpha = r^3$$

obtenemos

$$R = \frac{4\pi N_i r^3}{3}$$

Por lo tanto

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi N_o}} = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}} = \sqrt[3]{3.963 \times 10^{-25} R}$$

Utilizando esta ecuación y los valores de R de la tabla (25-2) podemos calcular r. Así,

	R cm^3	r cm
O^{2-}	7.0	1.405×10^{-8}
F^-	2.5	0.9969×10^{-8}
Ne	1.0	0.7345×10^{-8}
Na^+	0.50	0.5830×10^{-8}
Mg^{2+}	0.29	0.4860×10^{-8}
Al^{3+}	0.17	0.4069×10^{-8}
Si^{4+}	0.10	0.3410×10^{-8}

Podemos ver que r disminuye a medida que la carga nuclear aumenta. Esto es lógico en este caso, ya que, aunque todos estos iones tienen la misma configuración $[(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6]$, los electrones $2p$ del Si^{4+}, por ejemplo, son atraídos con mayor fuerza que los electrones de cualquier otro ion en la tabla. Por lo tanto, en promedio, están más cerca del núcleo y el radio será menor.

XXVI

Estructura de Sólidos y Líquidos

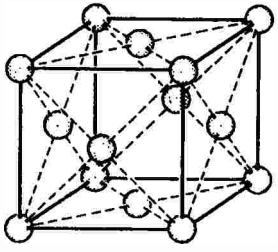
26-1. Usando los datos de la tabla 26-1, calcular la razón axial *c/a* para los metales que cristalizan el sistema *hec*, y compararla con el valor ideal 1.633.

Calculamos directamente el cociente *c/a*.

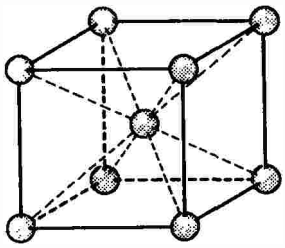
METAL	a	c	c/a
Co	2.51	4.07	1.6215
Mg	3.21	5.21	1.623
Ti	2.95	4.68	1.5864
Zn	2.66	4.95	1.8609

Excepto en el caso del Zn, los valores de *c/a* son semejantes al esperado para esferas rígidas. En todo caso, los átomos no son esferas rígidas, y si cristalizan en el sistema *hec*, lo harán con la relación *c/a* más conveniente desde el punto de vista energético.

26-2. Las figuras 26-5(a) y (c) ilustran la celda unitaria para estructuras *cfc* y *cee*. ¿Cuántos átomos contiene la celda unitaria en estos casos? (Nótese que un átomo sobre una cara está compartido entre dos celdas, un átomo en una esquina está compartido por un cierto número de celdas. ¿Cuántas?).



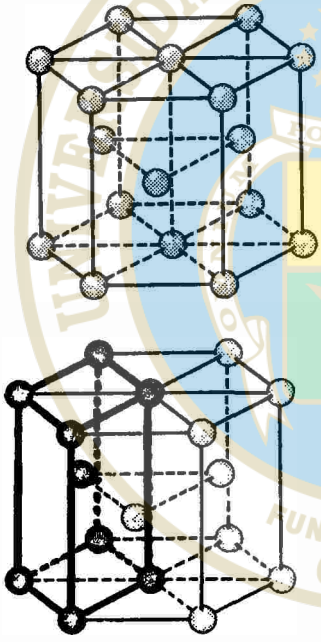
a) *cfc*. Existen seis átomos en las caras, compartidos cada uno por dos celdas, así como ocho en las esquinas, cada uno compartido por ocho celdas, de tal forma que el número de átomos por celda unitaria puede calcularse como:
$n_{cfc} = 6/2 + 8/8 = 4$ átomos por celda



b) *ccc*. Existe un átomo que pertenece únicamente a una celda, el central. Otros ocho átomos, cada uno en la esquina, son compartidos por ocho celdas, así que

$n_{ccc} = 1/1 + 8/8 = 2$ átomos por celda.

26-3. La celda hexagonal ilustrada en la figura 26-5(b) está compuesta de tres celdas unitarias. ¿Cuántos átomos se encuentran en la celda hexagonal ilustrada y cuántos en la celda unitaria?



En este caso existen tres átomos, los del plano intermedio, totalmente incluidos en la celda hexagonal. Los átomos en las caras hexagonales están compartidos, cada uno, por dos celdas. Finalmente, los doce átomos de los vértices del prisma hexagonal están compartidos por seis celdas cada uno. Entonces, para la celda hexagonal $n_{hec} = 3/1 + 2/2 + 12/6 = 6$ átomos por celda.

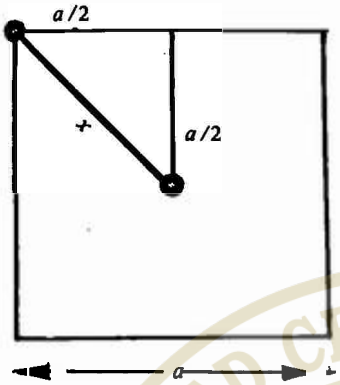
El enunciado indica que existen tres celdas unitarias en la celda hexagonal, así, para la celda unitaria existirán 2 átomos por celda.

Una de las tres celdas unitarias se muestra en la figura de la izquierda con trazo más fuerte. Esta contiene un átomo en su centro y otros ocho compartidos por otras tantas celdas unitarias.

26-4. La figura 26-5 muestra la localización de los centros atómicos para las estructuras *cfc*, *hec* y *ccc*; si la longitud de la arista del cubo es *a*, calcule, para las estructuras *cfc* y *ccc*, el volumen del cubo y el volumen del cubo realmente ocupado por las esferas. Las esferas se encuentran en empaquetamiento compacto; recuerde que una esfera sobre una faceta o en una esquina se encuentra sólo parcialmente dentro del cubo. ¿Qué porcentaje dentro del cubo está vacío?

---

a) *cfc*



Las esferas más próximas entre sí son aquella centrada en una cara y otra en la esquina de la misma cara. De la figura puede observarse que la distancia entre ambas es, de acuerdo al teorema de Pitágoras,

$$x = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}} = \frac{\sqrt{2}}{2}\, a$$

Por tanto, como el mayor empaquetamiento de esferas se logra cuando las más cercanas son tangentes, el radio de cada esfera debe ser

$$r = x/2 = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

De ello, el volumen de cada esfera es

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3 = 0.1851\ a^3$$

Del problema 26-2, sabemos que existen cuatro átomos por celda unitaria, dato que es suficiente para asegurar que el volumen de las esferas dentro del cubo es $4V$. Por si quedara alguna duda alcanzaremos este resultado por otro camino. Cada una de las esferas centradas en las facetas (son seis) tiene la mitad de su volumen dentro del cubo; mientras que aquellas en las esquinas (son ocho), tienen la octava parte de su volumen dentro del cubo. Por lo tanto,

$$V \text{ de las esferas dentro del cubo} = 6\left(\frac{V}{2}\right) + 8\left(\frac{V}{8}\right) = 4V = 0.7405\ a^3$$

Como el volumen total del cubo es a^3, la fracción de espacio vacío es 0.2595, o sea, existe un 25.95% de espacios vacíos.

b) *ccc*

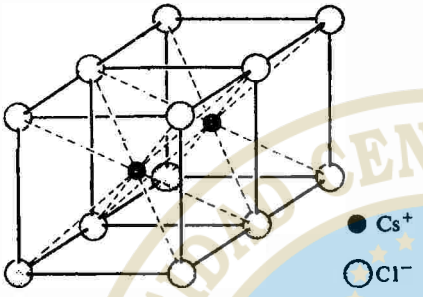
Aquí las esferas más próximas son la central y una de una esquina. La distancia entre ellas es la mitad de la diagonal principal del cubo, o sea $\sqrt{3}a/2$. El radio de cada esfera será $r = \sqrt{3}a/4$ y su volumen

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 = 0.3401\ a^3$$

En la estructura *ccc* existen dos átomos por celda, o sea que el volumen de las esferas dentro del cubo será de $2V = 0.6802\ a^3$.

El porcentaje de espacios vacíos es entonces de 31.98%.

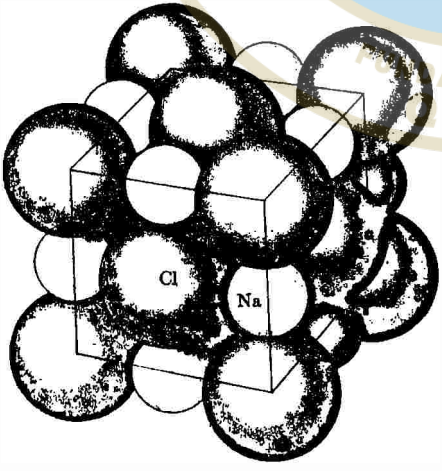
26-5. La figura 26-7 ilustra dos celdas unitarias del CsCl. ¿Cuántos iones de Cs^+ y Cl^- se encuentran en la celda unitaria?



En cada una de las celdas unitarias de la figura 26-7 aparece un ión Cs^+. Como cada uno de los ocho cloruros se encuentra compartido por ocho celdas unitarias, hay también un Cl^- por celda unitaria.

En conclusión, existe una fórmula CsCl por celda unitaria.

26-6. La figura ilustra la celda unitaria del NaCl. ¿Cuántos iones de Na^+ y Cl^- se encuentran en la celda unitaria? (En el centro del cubo se encuentra un ión de sodio).



a) Iones Na^+

Existe uno en el centro del cubo. Otros doce se encuentran en la mitad de cada arista, compartidos por cuatro celdas cúbicas como ésta. O sea,

$$n_{Na^+} = 1 + 12/4 = 4 \text{ por celda.}$$

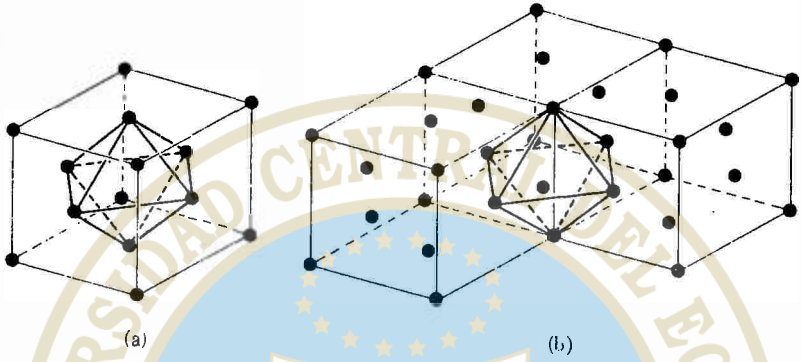
b) Iones Cl^-

Existen seis en los centros de las facetas, compartidos por dos celdas cada uno. Otro ocho se encuentran en las esquinas, compartidos por otras tantas celdas cúbicas. Es decir,

$$n_{Cl^-} = 6/2 + 8/8 = 4 \text{ por celda}$$

26-7. Con base en la figura 26-8. ¿Cuántos huecos octaédricos por átomo se presentan en la estructura *cfc*? Representando gráficamente la esctructura *ccc*, establezca cuántos huecos octaédricos existen por átomo.

a) *cfc*



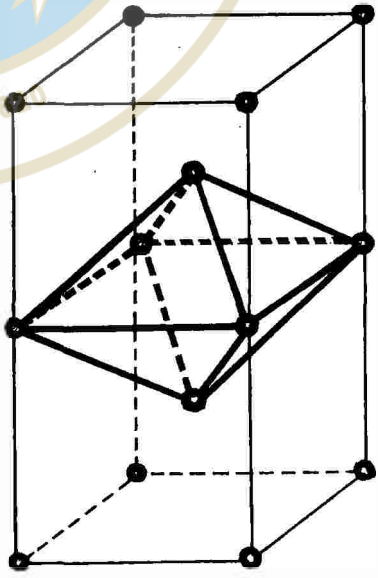
De (a), es claro que existe un hueco centrado en la celda. Además, la figura (b), en cada una de las aristas (12 por cada celda) existe otro hueco, el cual es compartido por cuatro celdas. Es decir, por cada celda, el número de huecos es $1 + 12/4 = 4$ huecos/celda. Ya que existen 4 átomos/celda (problema 26-2),

$$\frac{4 \text{ huecos/celda}}{4 \text{ átomos/celda}} = 1 \text{ hueco/átomo}$$

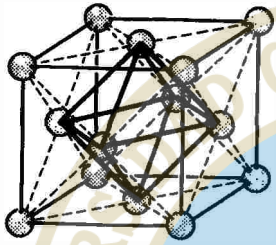
b) *ccc*

Dibujaremos dos celdas *ccc*, presentando un hueco octaédrico. En este caso el hueco no es un octaedro regular. Existe uno de estos huecos por cada cara del cubo, siendo compartido, cada uno, por dos celdas. Así, el número de huecos por celda es $6/2 = 3$ huecos/celda. Como existen dos átomos por celda (problema 26-2), el resultado es ahora

$3/2 = 1.5$ huecos octaédricos/átomo



26-8. Calcule el tamaño de una esfera que se pueda acomodar en un hueco octaedrico de la estructura *cfc*; arista del cubo = a, radio del átomo = r_a.



La distancia entre dos vértices opuestos del octaédro es a. La esfera que entre en el hueco, deberá tener un diámetro

$$d = a - 2r_a = 2r_h \qquad \text{(XXVI-1)}$$

Cuando r_a represente el radio atómico de mayor empaquetamiento, entonces

$$r_a = \frac{\sqrt{2}a}{4} \qquad \text{(XXVI-2)}$$

(ver problema 26-4), lo que sustituido en (XXVI-1) lleva a

$$r_h = \frac{a}{2}\left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right]$$

Esta última fórmula puede reescribirse como

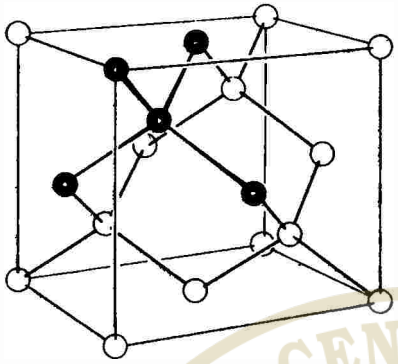
$$r_h = \left[\frac{\sqrt{2}}{4}a\right](\sqrt{2} - 1)$$

Sustituyendo ahora (XXVI-2), tenemos que el radio de la esfera del hueco es 40.41% aquel de las esferas atómicas, es decir

$$r_h = 0.4041\ r_a$$

26-9. Cuántos átomos (o pares iónicos) existen en la celda unitaria de:

a) diamante, figura 26-12
b) blenda de cinc, figura 26-10(a)
c) wurtzita, figura 26-10(b)
d) fluorita, figura 26-11(a) y
e) rutilo, figura 26-11(b).

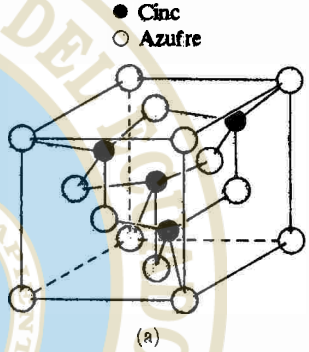


a) De la figura, es claro que en este caso tenemos:
4 átomos completamente dentro de la celda,
6 átomos en los centros de las facetas compartidos, cada uno, por dos celdas,
8 átomos en los vértices, compartidos por 8 cubos, cada uno. Por lo tanto,

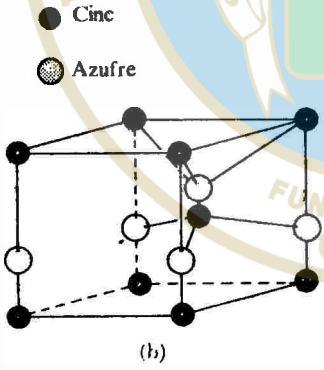
$$n_{diam} = 4/1 + 6/2 + 8/8 = 8 \text{ átomos/celda}$$

b) De acuerdo con la figura, en cada cubo hay cuatro átomos de cinc completamente contenidos en la celda.

Por otra parte, los átomos de azufre constituyen una celda *cfc*, con cuatro átomos por celda (ver solución problema 26-2). O sea que se tienen, por celda, cuatro fórmulas ZnS.



(a)



(b)

c) Existe un átomo de Zn en el interior del cubo, así como otros ocho en las esquinas, cada uno compartido por ocho cubos. Es decir

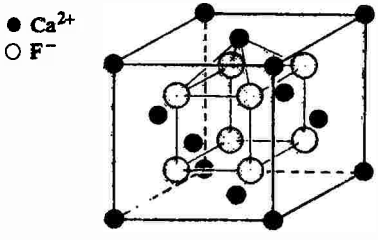
$$n_{Zn} = 1 + 8/8 = 2$$

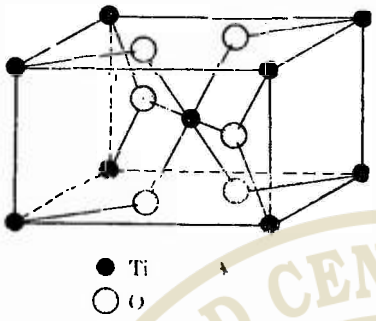
Para el azufre, un átomo está en el interior y los otros cuatro de las aristas están compartidos por cuatro celdas cada uno, o sea

$$n_S = 1 + 4/4 = 2$$

Existen, por tanto, dos unidades ZnS por celda.

d) Los ocho fluoruros se encuentran en el interior del cubo exterior ($n_{F^-} = 8$), mientras que los Ca^{++} forman una malla *cfc* con cuatro átomos por celda unitaria. Así, tenemos cuatro fórmulas CaF_2 por celda.





e) Se tienen dos átomos de Titanio por celda (uno en el centro y ocho en los vértices, compartidos, cada uno, por otras ocho celdas). Respecto a los oxígenos, dos se encuentran en el interior, y los cuatro restantes sobre las facetas, cada uno compartido por dos celdas, o sea

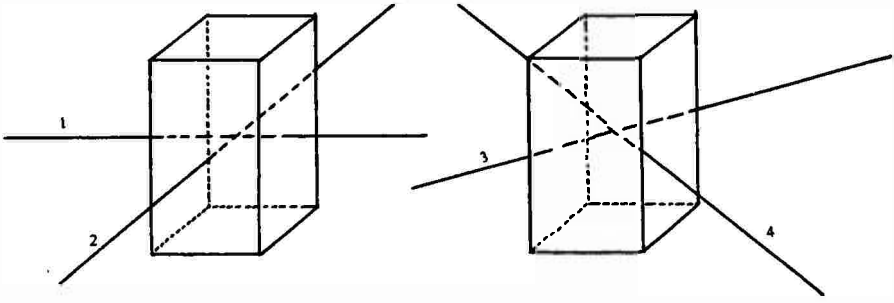
$$n_o = 2 + 4/2 = 4$$

Existen entonces en la celda dos fórmulas TiO_2.

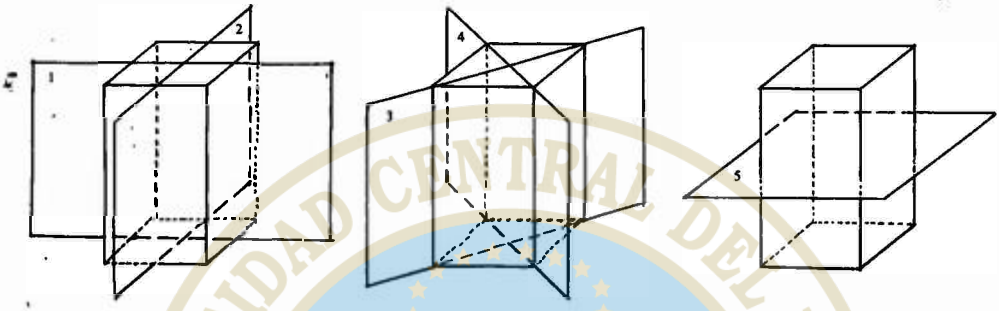
26-10. ¿Cuáles son los elementos de simetría de un tetrágono? $a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90°$.

Ya que dos de las bases son cuadrados, encontramos un eje de cuarto orden

Así mismo, se tienen cuatro ejes de orden dos



Con respecto a planos de reflexión, podemos encontrar los siguientes cinco:



Los primeros cuatro planos, como contienen al eje de rotación de orden cuatro, se conocen como ejes verticales, mientras que el último es un plano horizontal.

Por supuesto, existe además un centro de inversión, en el centro geométrico de la figura.

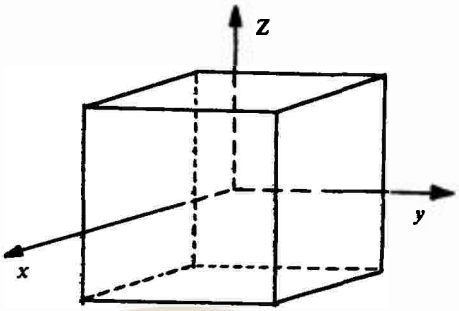
26-11.a) Diagrame un cubo y establezca, para cada faceta los índices de Miller adecuados.

b) Suponga que cada arista del cubo está truncada por un plano perpendicular al plano que contiene a la arista y al centro del cubo. Dibuje por lo menos dos de las facetas mostradas y halle sus índices de Miller.

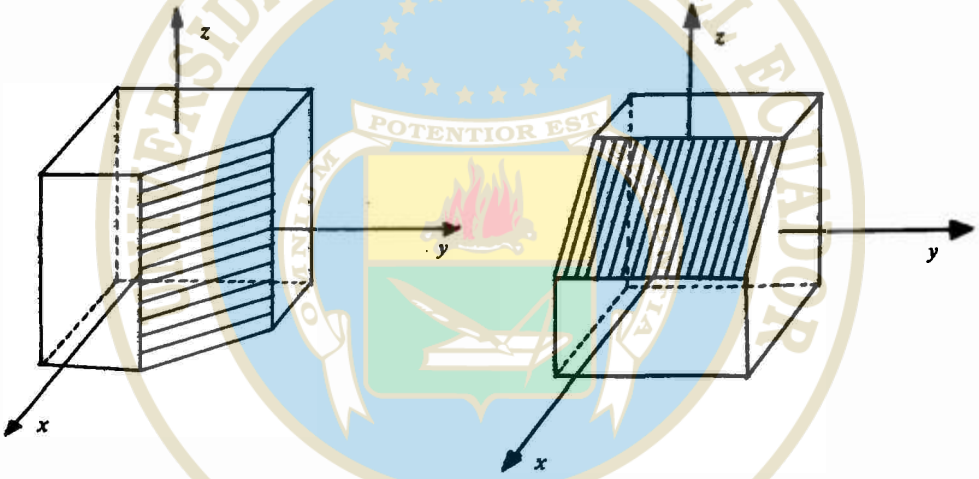
---

a) Las intersecciones con los ejes para cada faceta y sus índices son (ver la figura de la siguiente página)

FACETA	INTERSECCIÓN	ÍNDICES DE MILLER
Anterior	1, ∞, ∞	(1 0 0)
Posterior	—1, ∞, ∞	($\bar{1}$ 0 0)
Superior	∞, ∞, 1	(0 0 1)
Inferior	∞, ∞, —1	(0 0 $\bar{1}$)
Derecha	∞, 1, ∞	(0 1 0)
Izquierda	∞, —1, ∞	(0 $\bar{1}$ 0)



b) Se muestran dos de las facetas obtenidas al truncar las aristas.

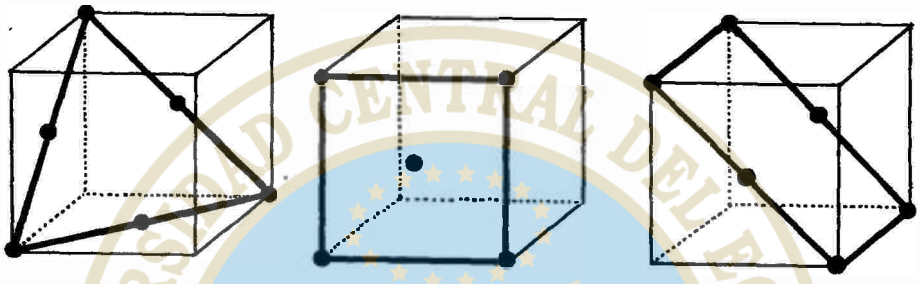


Intersecciones con los ejes: 1,1,∞ 1,∞,1

Indices de Miller: (1 1 0) (1 0 1)

26-12. Con base en la figura 26-5(a) diagrame las configuraciones de los átomos en el plano (1 1 1), en el plano (1 0 0), en el plano (0 1 1). ¿Cuál es el plano de empaquetamiento más compacto?

En los siguientes diagramas se presentan los átomos contenidos en cada plano referido, para la configuración *cfc*:



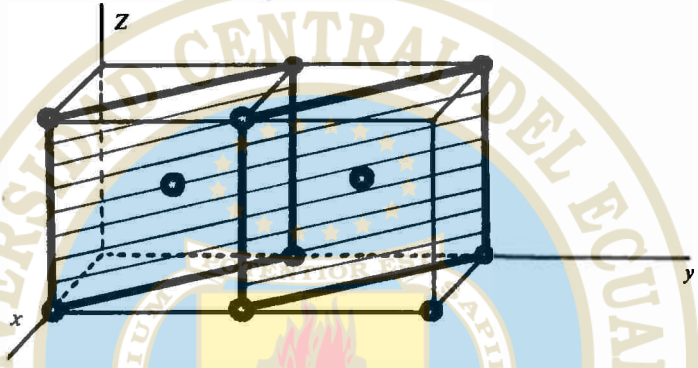
Calcularemos el número efectivo de átomos en cada plano, por celda, tomando en consideración que uno en una faceta está compartido por dos celdas y cada uno en un vértice por ocho. Además calcularemos el área de cada plano que se encuentra inserta en la celda, para, finalmente, hallar el número de átomos en el plano, por celda y por unidad de área.

Plano	(1 1 1)	(1 0 0)	(0 1 1)
Número de átomos en el plano	6	5	6
Número de átomos en el plano por celda.	3/2 + 3/8 = 1.875	1/2 + 4/8 = 1	2/2 + 4/8 = 1.5
Área del plano dentro de la celda	0.866 a^2	a^2	1.4142 a^2
Átomos por celda y unidad de área	2.165/a^2	1/a^2	1.061/a^2

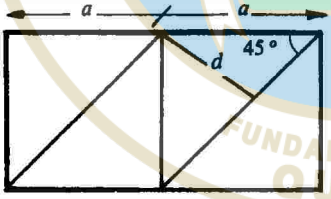
Es claro que el plano de mayor empaquetamiento es el (1 1 1), en segundo lugar el (0 1 1) y, finalmente, el (1 0 0).

26-13. Usando rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.790 \times 10^{-8}$ cm, un metal produce una reflexión para $2\theta = 47.2°$. Si ésta es una reflexión de primer orden para planos (1 1 0) de una red cúbica de cuerpo centrado. ¿Cuál es la longitud de la arista del cubo?

En la figura se muestran dos planos (1 1 0)



Una vista superior de estos planos revela que la distancia entre ellos es



$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.7071\ a$$

Ahora bien, según la ley de Bragg (primer orden)

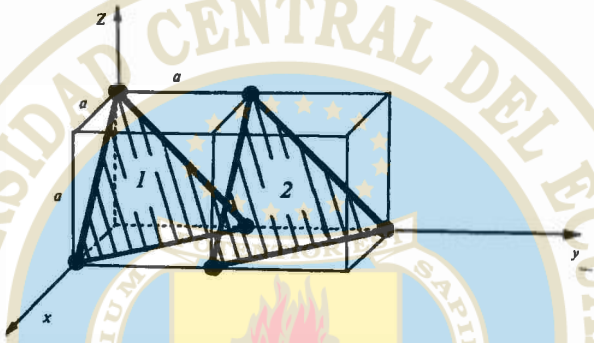
$$2\,d\,\text{sen}\,\theta = \lambda \qquad \text{(XXVI-3)}$$

Sustituyendo d en función de a y despejando ésta, tenemos:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\ \text{sen}\ \theta} = \frac{1.79\ \text{Å}}{1.4142\ \text{sen}\ 23.6°} = 3.162\ \text{Å}$$

26-14. El parámetro de red de la plata (estructura *cfc*) es 4.086 Å. Un haz de rayos *X* produce una reflexión fuerte en el plano (1 1 1) para $2\theta = 38.2°$. ¿Cuál es la longitud de onda del haz de rayos *X*?

Obtendremos primeramente la distancia entre dos planos (1 1 1) en función del parámetro de la malla, *a*.



Recordemos que la ecuación de un plano con intersecciones α, β y γ en los ejes *x*, *y*, *z* es

$$\frac{x}{\alpha} + \frac{y}{\beta} + \frac{z}{\gamma} = 1 \qquad \text{(XXVI-4)}$$

Las intersecciones con los ejes para el plano 1 de la figura son (*a*, *a*, *a*) y para el 2 son (*2a*, *2a*, *2a*).

Empleando ahora la ecuación de la ley de Bragg (ecuación (XXVI-3)), sustituyendo en ella (XXVI-7) alcanzamos

$$x + y + z = a$$

$$x + y + z = 2a \qquad \text{(XXVI-5)}$$

La distancia entre ambos planos puede obtenerse de la fórmula de la distancia de un punto (x_1, y_1, z_1) a un plano $Ax + By + Cz = D$.

$$d = \left| \frac{Ax_1 + By_1 + Cz_1 - D}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \right| \qquad \text{(XXVI-6)}$$

En este caso $(a/3)(1,1,1)$ es un punto del plano 1, pues satisface (XXVI-5) y $A = B = C = 1$, $D = 2a$ para el plano 2. Lo anterior sustituido en (XXVI-6) lleva a

$$d = \left| \frac{a/3 + a/3 + a/3 - 2a}{\sqrt{3}} \right| = \frac{\sqrt{3}}{3} a \qquad \text{(XXVI-7)}$$

Empleando ahora la ecuación de la ley de Bragg (ecuación (XXVI-3)), sustituyendo en ella (XXVI-7) alcanzamos

$$\lambda = \frac{2\sqrt{3}}{3} a \operatorname{sen} \theta$$

Finalmente, sustituyendo los datos, obtenemos

$$\lambda = 2(0.57735)(4.086) \operatorname{sen} 19.1^\circ = 1.5438 \text{ Å} = 1.5438 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

26-15. Mediante rayos *X*, $\lambda = 1.542$ Å, una red cúbica de faceta centrada produce reflexiones correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 0 0). Si la densidad del cobre, que es de faceta centrada es 8.89 g/cm³ ¿A qué ángulos aparecen las reflexiones del cobre?

El peso atómico del cobre es de 63.54 uma/átomo. En una celda *cfc* se tienen 4 átomos por celda (ver problema 26-2), cuya masa es de

$$4 \frac{\text{átomos}}{\text{celda}} \left(63.54 \frac{\text{uma}}{\text{átomo}} \right) \left(1.66043 \times 10^{-24} \frac{\text{gm}}{\text{uma}} \right) = 4.22 \times 10^{-22} \text{ gm/celda}$$

El volumen de la celda es a^3, así que la densidad es

$$\varrho = \frac{4.22 \times 10^{-22} \text{ gm/celda}}{a^3 \text{ cm}^3/\text{celda}} = 8.89 \text{ gm/cm}^3$$

de donde

$$a = \left(\frac{4.22 \times 10^{-22}}{8.89} \right) \text{cm} = 3.621 \times 10^{-8} \text{cm} = 3.621 \text{ Å}$$

La distancia entre dos planos (1 1 1) es de $\sqrt{3}a/3$ (ver problema anterior), o sea que para este caso

$$d_{111} = 2.0906 \text{ Å}$$

Despejando θ de la ecuación de Bragg (XXVI-3)

$$\phi = \text{ang sen} \frac{\lambda}{2d}$$

Sustituyendo valores tenemos, para el plano (1 1 1)

$$\phi_{111} = \text{ang sen} \frac{1.542}{2(2\ 0906_{\cdot})} = 21.64\ \text{Å}$$

Falta ahora obtener la distancia entre dos planos (2 0 0). Dados estos índices de Miller, es claro que la intersección de este plano con el eje x es $a/2$. Por tanto $d_{200} = a/2$ y entonces

$$\phi_{200} = \text{ang sen} \frac{1.542}{2\left(\frac{3.621}{2}\right)} = 25.2°$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIA EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

XXVII

Relaciones entre las propiedades estructurales y macroscópicas

---

27-1. Considere las siguientes disposiciones de iones:

a) + − (← r →)

b) (← r →) + − + −

c) + − + − + − (← r →)

d) (← r →) + − (↑ r ↓) − +

La carga de los iones positivo y negativo es $+e$ y $-e$, respectivamente; el espaciamiento en las configuraciones lineales es r entre dos vecinos. Calcule la constante de Madelung para estas configuraciones de iones.

Seguiremos el desarrollo del texto de Castellan para encontrar la expresión de la constante de Madelung, A.

La energía de interacción entre dos iones de carga z_i y z_j es

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \qquad \text{(XXVII-1)}$$

La distancia entre ellos puede expresarse como $r_{ij} = r\alpha_{ij}$ así que

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{r\alpha_{ij}} \qquad \text{(XXVII-2)}$$

La energía de interacción del ión i con todos los demás es

$$E_i = \frac{z_i}{r} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{\alpha_{ij}} \qquad \text{(XXVII-3)}$$

Definiremos

$$S_i = \frac{1}{z_i} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{\alpha_{ij}} \qquad \text{(XXVII-4)}$$

Sustituyendo (XXVII-4) en (XXVII-3) tenemos

$$E_i = \frac{z_i^2 S_i}{r} \qquad \ldots \text{(XXVII-5)}$$

La energía total de interacción se obtiene sumando (XXVII-5) para todos los iones de la red, teniendo cuidado de no contar dos veces cada interacción

$$E_M = \frac{1}{2}\sum_i E_i = \frac{1}{r}\sum_i \frac{z_i^2 S_i}{2}$$

ya que z_i es positiva o negativa pero en valor absoluto es la misma para todos los iones, z_j^2 puede salir de la suma como factor común, llamándole z^2.

$$E_M = \frac{z^2}{r}\sum_i \frac{S_i}{2} \qquad \text{(XXVII-6)}$$

La constante de Madelung se define como

$$A = -\frac{1}{N}\sum_i \frac{S_i}{2} \qquad \text{(XXVII-7)}$$

así que, de las ecuaciones (XXVII-7) y (XXVII-6)

$$E_M = -NAz^2/r \qquad \text{(XXVII-8)}$$

Sustituyendo (XXVII-4) en (XXVII-7) tenemos, finalmente

$$A = -\frac{1}{2N}\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{z_i\,\alpha_{ij}} \qquad \text{(XXVII-9)}$$

Haremos uso de esta última ecuación.

a) 1 (+) 2 (−), $\leftarrow r \rightarrow$

En este caso $z_1 = e$, $z_2 = -e$, $\alpha_{12} = 1$, $N = 1$

Sustituyendo en (XXVII-9) tenemos

$$A = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{z_i} = -\frac{1}{2}\left(\frac{-e}{e} + \frac{e}{-e}\right) = -\frac{1}{2}(-2) = 1$$

b) 1 (+) 2 (−) 3 (+) 4 (−), $\leftarrow r \leftarrow$

Ahora $z_1 = z_3 = e$, $z_2 = z_4 = -e$

$N = 2$ y $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{34} = 1$

$\alpha_{13} = \alpha_{24} = 2$

$\alpha_{14} = 3$

Por medio de (XXVII-9) tenemos

$$A = -\frac{1}{4}\left[\frac{z_2}{z_1} + \frac{z_3}{2z_1} + \frac{z_4}{3z_1} + \frac{z_1}{z_2} + \frac{z_3}{z_2} + \frac{z_4}{2z_2} + \frac{z_1}{2z_3} + \frac{z_2}{z_3} + \frac{z_4}{z_3} + \frac{z_1}{3z_4} + \frac{z_2}{2z_4} + \frac{z_3}{z_4}\right]$$

$$A = -\frac{1}{4}\left[-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - 1 - 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 - 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{2} - 1\right]$$

$$A = -\frac{1}{4}\left(-\frac{14}{3}\right) = \frac{7}{6} = 1.1666$$

c)

1	2	3	4	5	6
+	—	+	—	+	—

$\leftarrow r \rightarrow$

Por el mismo procedimiento que en el caso anterior

$$A = -\frac{1}{6}\left[10(-1) + 8\left(\frac{1}{2}\right) + 6\left(-\frac{1}{3}\right) + 4\left(\frac{1}{4}\right) + 2\left(-\frac{1}{5}\right)\right] = 1.2333$$

d)

1 +	2 —
	$\uparrow$ r $\downarrow$
3 —	4 +

ahora tenemos $N = 2$, $\alpha_{12} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = \alpha_{13} = 1$ $\alpha_{14} = \alpha_{23} = \sqrt{2}$, lo que lleva a

$$A = -\frac{1}{4}\left[8(-1) + 4\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\right] = 1.2929$$

27-2. Los radios de los iones Na^+ y Cl^- son 0.95 Å y 1.81 Å. Calcule la energía cohesiva en kcal por mol, despreciando la repulsión; $A = 1.7476$. Calcule la energía cohesiva si $n = 8.0$ ($e = 4.8 \times 10^{-10}$ ues).

La energía de Madelung ignorando la repulsión es simplemente la de la fórmula (XXVII-8) cambiando de signo. Sustituyendo $N = 6.023 \times 10^{23}$ pares iónicos/mol, $z = 4.8 \times 10^{-10}$ ues y $r = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 2.76 \times 10^{-8}$ cm

$$E_M = 6.023 \times 10^{23}(1.7476)\frac{(4.8 \times 10^{-10}\ \text{ues})^2}{2.76 \times 10^{-8}\ \text{cm}} = 8.787 \times 10^{12}\ \frac{\text{erg}}{\text{mol}}$$

Ya que $1\ J = 10^7$ erg y 1 Kcal = 4184 J,

$$E_M = 8.787 \times 10^{12} \frac{\text{erg}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ Kcal}}{4.184 \times 10^{10} \text{ erg}} \right) = 210 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Para $n = 8$, la corrección debida a la repulsión se introduce como

$$E_c = E_M \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 210(0.875) = 183.76 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

27-3. Utilizando las constantes de Madelung dadas en la tabla 27-1, compare la energía cohesiva del RbCl en la estructura del NaCl y en la del CsCl. Los radios son $r_+ = 1.48$ Å, $r_- = 1.81$ Å y se suponen iguales en las dos estructuras.

Emplearemos el valor absoluto de la ecuación (XXVII-8) incluido el factor de transformación de ergs a kcal (ver problema anterior).

a) $A(\text{NaCl}) = 1.7476$

$$E_M = 6.023 \times 10^{23}(1.7476)\left(\frac{(4.8 \times 10^{-10})^2}{(1.48 + 1.81) \times 10^{-8}} \right)\left(\frac{1}{4.184 \times 10^{10}} \right) = 176.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

b) Con $A(\text{CsCl}) = 1.7627$

$$E_M = 177.7 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

27-4. a) Ordene los fluoruros de los metales alcalinos según la energía cohesiva creciente.
b) Ordene los haluros de potasio según la energía cohesiva creciente.

De acuerdo a la ecuación de Madelung (XXVII-8)

$$E_M = -NAz^2/r$$

a) Suponiendo que todas las sales LiF, NaF, KF, RbF, CsF se encuentran con la misma estructura y dado que A es constante, el factor determinante será la distancia interiónica, r.

Ya que $r = r_{F^-} + r_+$, y como r_+ crece del Litio al Cesio

$$r_{LiF} < r_{NaF} < r_{KF} < r_{RbF} < r_{CsF}$$

y ya que r se encuentra en el denominador, la energía cohesiva crece del Cesio al Litio

$$E_M: \quad CsF < RbF < KF < NaF < LiF$$

b) Por un análisis similar al anterior

$$r_{KF} < r_{KCl} < r_{KBr} < r_{KI} \quad y$$

$$E_M: \quad KI < KBr < KCl < KF$$

27-5. ¿Cuál es la razón aproximada de energías cohesivas de NaF y MgO?

Suponiendo igualdad en las constantes de Madelung para ambos, y ya que su distancia interiónica es semejante ($r_{Mg^{++}}$ es un poco menor que r_{Na^+} pero $r_{O^=}$ es ligeramente mayor que r_{F^-}), el factor determinante es la carga z de los iones. Por lo tanto, ya que E_M depende del cuadrado de z (ver fórmula (XXVII-8)), tenemos

$$\frac{E_M(MgO)}{E_M(NaF)} \simeq 4$$

27-6. La densidad del NaCl es 2.165 g/cm³. Calcule la distancia interiónica $Na^+—Cl^-$. Si $n = 8.0$ ¿Cuál es la compresibilidad del NaCl sólido?

En la figura 26-9 del texto de Castellan se muestra una celda cúbica, de arista a, donde la distancia interiónica es $r_o = a/2$.

Del problema 26-6, se calculó que en dicha celda existen 4 pares iónicos $Na^+—Cl^-$. La masa de estos iones dividida entre el volumen de la celda (a^3) debe igualarse a la densidad:

$$\varrho = 2.165 \text{ gm/cm}^3 = \frac{4\left(35.453 \frac{\text{uma}}{\text{átomo Cl}} + 22.99 \frac{\text{uma}}{\text{átomo Na}}\right)\left(1.66043 \times 10^{-24} \frac{\text{gm}}{\text{uma}}\right)}{a^3}$$

De donde

$$a^3 = 1.793 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3, \text{ o sea } a = 5.639 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

La distancia interiónica es pues

$$r_o = \frac{a}{2} = 2.819\ \text{Å}$$

resultado que es ligeramente superior al obtenido sumando los radios iónicos de 0.95 Å (para Na^+) y 1.81 Å (para Cl^-)

Para el cálculo de la compresibilidad β, emplearemos la ecuación (27-9) del texto de Castellan:

$$n = 1 + \frac{9\,V_o r_o}{N.Az^2\beta} \qquad \text{(XXVII-10)}$$

Despejaremos β de (XXVII-10)

$$\beta = \frac{9V_o r_o}{N.Az^2(n-1)} \qquad \text{(XXVII-11)}$$

En esta ecuación V_o representa el volumen molar si

$N = 6.023 \times 10^{-23}\ \dfrac{\text{pares iónicos,}}{\text{mol}}$ así que el cociente $\dfrac{V_o}{N}$ tiene las unidades

$$\left[\frac{V_o}{N}\right] = \frac{\text{cm}^3/\text{m d}}{\text{pares iónicos/mol}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{par iónico}} \quad \text{asíque} \quad \frac{V_o}{N}$$

es el volumen de un par iónico.

Este dato puede obtenerse del cálculo previo pues $a^3 = 1.793 \times 10^{-22}$ cm³ es el volumen correspondiente a cuatro pares iónicos, así que $V_o/N = 4.4825 \times 10^{-23}$ cm³.

Sustituyendo valores en (XXVII-11) obtenemos

$$\beta = \frac{9(4.4825 \times 10^{-23}\text{cm}^3)(2.819 \times 10^{-8}\text{cm})}{1.7476(4.8 \times 10^{-10}\ \text{ues})^2(8\text{-}1)} = 4.035 \times 10^{-12}\ \frac{\text{cm}^2}{\text{dina}}$$

Ya que 1 atm $= 1.0133 \times 10^6\ \dfrac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$, obtenemos finalmente

$$\beta = 4.035 \times 10^{-12}\ \frac{\text{cm}^3}{\text{dina}}\ \frac{(1.0133 \times 10^6\ \text{dinas/cm}^2)}{1\ \text{atm}} = 4.09\ \text{atm}^{-1}$$

XXVIII

Estructura y propiedades Termodinámicas.

28-1. Calcule la entropía translacional de un mol de un gas monoatómico a 1 atm $= 1.013 \times 10^6$ dinas/cm^2, como función de M y de T, a partir de la función de partición. Calcule la expresión para el argón a 298°K.

La entropía y la función de partición de un sistema están relacionadas por medio de la ecuación (28-22) del texto de Castellan.

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \qquad \text{(XXVIII-1)}$$

donde Q es la función de partición del sistema de N partículas y está relacionada con la función de partición de una partícula, q, por la ecuación (28-32) del texto de Castellan

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \qquad \text{(XXVIII-2)}$$

Para un gas monoatómico, la función de partición total es igual a la función de partición translacional (ecuación (28-39) del texto de Castellan)

$$q_T = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \qquad \text{(XXVIII-3)}$$

Sustituyendo la ecuación (XXVIII-3) en la ecuación (XXVIII-2) obtenemos que,

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

Utilizando las propiedades de los logaritmos podemos reordenar la ecuación anterior en la forma

$$\ln Q = N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m$$

$$+ \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k}{h^2} - N \ln N + N \qquad \text{(XXVIII-4)}$$

que es más conveniente, ya que al derivar con respecto a T manteniendo las demás variables constantes, todos los sumandos excepto el primero valdrán cero.

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (XXVIII-1), tenemos,

$$S = kN\left\{\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2}\right.$$

$$\left. - \ln N + 1\right\} + kT \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{3}{2} \ln T\right\}$$

o sea,

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{NkT}{p} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2}$$

$$- \ln N + 1 + \frac{3}{2}$$

$$= \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{k}{p} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2} + \frac{5}{2}$$

Como m es el peso de una partícula, será igual al peso molecular de ésta entre el número de Avogadro, por lo tanto,

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{N h^2} + \frac{5}{2} \ln \frac{k}{p} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M$$

El primer sumando será igual a

$$\ln \frac{2\pi(1.38062 \times 10^{-16})}{(6.023 \times 10^{23})(6.626 \times 10^{-27})^2} = 3^{1}.1216$$

y a la presión de 1 atm,

$$\ln \frac{k}{p} = \ln \frac{1.38062 \times 10^{-16}}{1.013 \times 10^{6}} = -50.347$$

Sustituyendo estos valores obtenemos, finalmente, para un gas monoatómico,

$$\frac{S}{R} = -1.1648 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

Para el argón ($M = 39.948$) a 298°K,

$$\frac{S}{R} = -1.1648 + \frac{3}{2}\ln 39.948 + \frac{5}{2}\ln 298$$

$$S = 36.980 \text{ cal/°K}$$

28-2. Para un gas monoatómico, demuestre, mediante la función de partición, que $E = 3/2N_i kT$ y que $p = N_i kT/V$.

La energía interna de un sistema se relaciona con la función de partición a través de la ecuación (28-21) del texto de Castellan

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(XXVIII-5)}$$

Para un gas monoatómico ideal, la función de partición total es igual a la función de translación. Por lo tanto, sustituyendo la ecuación (XXVIII-4) en la ecuación (XXVIII-5) obtenemos que

$$E = kT^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{N\frac{3}{2}\ln T + N_i \ln V + \frac{3}{2}N_i \ln m + \frac{3}{2}N\ln\frac{2\pi k}{h^2} - N_i \ln + N_i\right\}\right]$$

$$E = \frac{3}{2}N_i kT$$

que es lo que queríamos demostrar.

Por otro lado, la presión del sistema en términos de la función de partición, está dada por la ecuación (28-24) del texto de Castellan

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(XXVIII-6)}$$

Si reordenamos la ecuación (XXVIII-4) en la forma

$$\ln Q = N \ln V + N \ln\left(\frac{2\pi m\, kT}{h^2}\right)^{3/2} - N_i \ln N_i + N$$

y la sustituímos en la ecuación (XXVIII-6) obtenemos finalmente que

$$p = kT\left(\frac{\partial N \ln V}{\partial V}\right)_T = kT\frac{N}{V}$$

que es lo que queríamos demostrar.

28-3. a) Usando la expresión completa para la función vibratoria de partición, ecuación (28-42), deduzca la expresión para C_v como función de θ/T.
b) Mediante la expresión de la ecuación (28-44) calcule C_v^{∞}, la capacidad calorífica a temperatura infinita.
c) Calcule los valores de C_v/C_v^{∞} para θ/T 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0. Represente gráficamente estos valores contra θ/T.

---

a) La ecuación (28-42) del texto de Castellan es

$$q_v = \frac{e^{-\Theta/2T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \qquad \text{(XXVIII-7)}$$

donde $\theta = h\nu/k$ es la temperatura característica de vibración. Por otro lado, el calor específico, C_v, está relacionado con la función de partición por medio de la ecuación (28-27) del texto de Castellan

$$C_v = NkT\left[2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2}\right)_v\right] \qquad \text{(XXVIII-8)}$$

A partir de la ecuación (XXVIII-7), obtenemos que,

$$\ln q_v = -\frac{\Theta}{2T} - \ln\left(1 - e^{-\Theta/T}\right)$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_v = \frac{\Theta}{2T^2} + \frac{\Theta}{T^2}\frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln q_v}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{\Theta}{T^3} - \frac{2\Theta}{T^3}\frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})}$$

$$+ \frac{\Theta}{T^2}\frac{e^{-\Theta/T}\left[\Theta/T^2\right]}{(1 - e^{-\Theta/T})^2}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXVIII-8) podemos calcular la contribución al C_v de la función de partición vibracional, es decir,

$$C_v = NkT\left\{\frac{2\Theta}{2T^2} + \frac{2\Theta}{T^2}\frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \quad \ldots\right.$$

$$+ \left[-\frac{\Theta}{T^2} - \frac{2\Theta}{T^2} \frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \right] + \frac{\Theta^2}{T^3} \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} \Bigg\}$$

$$= Nk \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} \qquad \text{(XXVIII-9)}$$

b) La ecuación (28-44) del texto de Castellan es

$$q_v = \frac{T}{\Theta} e^{-\Theta/T} \qquad \text{(XXVIII-10)}$$

Por lo tanto,

$$\ln q_v = \ln \frac{T}{\Theta} - \frac{\Theta}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} + \frac{\Theta}{T^2}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln q_v}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{1}{T^2} - \frac{2\Theta}{T^3}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXVIII-8) obtenemos que

$$C_v^{\infty} = NkT \left[\frac{2}{T} + \frac{2\Theta}{T^2} - \frac{1}{T} - \frac{2\Theta}{T^2} \right] = Nk$$

c) De los resultados obtenidos en los incisos a) y b) vemos que

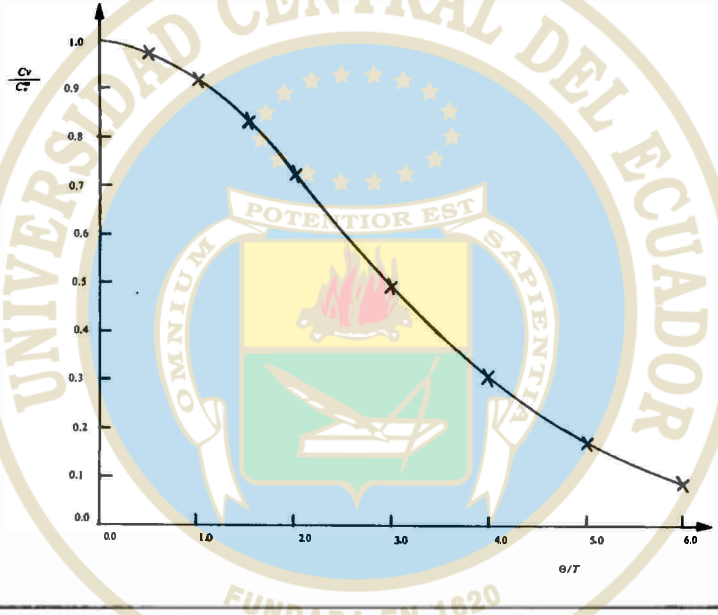
$$\frac{C_v}{C_v^{\infty}} = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2}$$

El valor de Cv/C_v^{∞} cuando $\theta/T = 0$ no lo podemos calcular directamente pues obtenemos una indeterminación. Sin embargo, si hacemos una expansión en series de Taylor de $e^{-\theta/T}$ alrededor del punto cero tendremos, si $x = \theta/T$

$$\lim_{x \to 0} \frac{C_v}{C_v^{\infty}} = \lim_{x \to 0} \frac{x^2(1 - x + x^2 \ldots)}{(1 - (1 - x + x^2 \ldots))^2} = 1$$

Para los demás valores de θ/T no hay ningún problema, por lo tanto, tendremos, sustituyendo los valores θ/T en la ecuación para Cv/C_v^{∞}

Θ/T	C_v/C_v^∞
0.0	1
0.5	0.979
1.0	0.920
1.5	0.832
2.0	0.724
3.0	0.496
4.0	0.304
5.0	0.171
6.0	0.089



28-4. La vibración de reflexión para el CO_2, tiene una frecuencia de 1.95×10^{13} seg^{-1}.

a) Calcule la temperatura característica para esta vibración.

b) ¿Qué contribución aporta esta vibración a la capacidad calorífica del CO_2, a 300°K?

c) Esta vibración es doblemente degenerada; esto es, la molécula de CO_2 tiene dos vibraciones con esta frecuencia. ¿Cómo afecta esto a la capacidad calorífica?

d) Las vibraciones de tensión tienen frecuencias mucho más altas. ¿Qué contribución a la capacidad calorífica a 300°K, aporta la frecuencia de tensión asimétrica de 6.9×10^{13} seg^{-1}?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

a) La definición de la temperatura característica de vibración es

$$\Theta = h\nu/k$$

por lo tanto, para CO_2

$$\Theta_{CO^2} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27})(1.95 \times 10^{13})}{1.38062 \times 10^{-16}} = 935.89^{\circ}\text{K}$$

b) La contribución al Cv de esta vibración a 300°K la podemos calcular por medio de la ecuación (XXVIII-9), así

$$C_v = R\left(\frac{935.89}{300}\right)^2 \frac{e^{-935.89/300}}{(1 - e^{-935.89/300})^2} = 0.471\ R$$

c) Si esta vibración es doblemente degenerada, la contribución es doble, pues de la ecuación (XXVIII-8) podemos ver que

$$C_v \sim \ln q_{vT}$$

Si hay dos vibraciones iguales, cada una de ellas corresponde a un grado de libertad, por lo tanto,

$$q_{vT} = q_v^2$$

y así,

$$C_v \sim \ln q_v^2 \sim 2 \ln q_v$$

de esta forma vemos que, efectivamente, la contribución es doble y así

$$C_v^{\text{Total}} = 2(0.471\ R) = 0.942\ R$$

d) Para la frecuencia de tensión

$$\nu = 6.9 \times 10^{13}\ \text{seg}^{-1}$$

y por lo tanto

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{h(6.9 \times 10^{13})}{k} = 3311.6^{\circ}\text{K}$$

y

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{3311.6}{300} = 11.039$$

:ontribución al Cv será

$$C_v = R(11.039)^2 \frac{e^{-11.039}}{(1 - e^{-11.039})^2} = 1.958 \times 10^{-3} R$$

Puede verse que la contribución debida a las vibraciones de tensión es mucho menor que la de las vibraciones de flexión.

28-5. Los potenciales químicos de un gas monoatómico ideal y de un sólido monoatómico, están dados por $\mu_{gas} = -kT\ln(q_t/N)$; $\mu_{sólido} = -kT\ln(q_v^3 e^{-w/NkT})$ si suponemos que las frecuencias en el sólido son todas iguales.

a) Deduzca la expresión para la presión de vapor en equilibrio, de un sólido monoatómico. Use el valor de alta temperatura para q_v; $q_v = T/\theta$.

b) Por diferenciación, y comparando con la ecuación de Gibbs-Helmholtz, calcule el valor de la entlapia de vaporización.

---

a)La condición de equilibrio implica que

$$\mu_{gas} = \mu_{sólido}$$

Utilizando las expresiones del enunciado, para el potencial quimico del sólido y del gas tendremos

$$kT \ln \frac{q_t}{N} = kT \ln (q_v^3 e^{-W/NkT})$$

donde $q_v = T/\theta$ y q_t está dada por la ecuación (XXVIII-3) ya que se trata de un gas monoatómico. Sustituyendo estas ecuaciones y reordenando encontramos que

$$\ln V = \ln \{[\frac{T^3}{\Theta^3} e^{-W/RT}](\frac{h^2}{2\pi mkT})^{3/2}\}$$

De la ecuación de estado sabemos que

$$V = \frac{kT}{p}$$

por lo tanto,

$$\ln \frac{kT}{p} = \ln \{\frac{T^3}{\Theta^3} e^{-W/RT} (\frac{h^2}{2\pi mkT})^{3/2}\}$$

y de esta ecuación podemos despejar la presión de vapor en el equilibrio,

$$p = \frac{k\Theta^3}{T^{5/2}} (\frac{2\pi mk}{h^2})^{3/2} e^{W/RT}$$

b) La ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación (11-54) del texto de Castellan) es tablece que

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad \text{(XXVIII-11)}$$

Para el equilibrio entre un sólido y un gas,

$$A(s) \rightleftarrows B(g)$$

$$K_p = p$$

donde p es la presión en el equilibrio, por lo tanto, la ecuación de Gibbs-Helmholtz se convierte en

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

y

$$\Delta H^\circ_{vap} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

Utilizando la expresión derivada en el inciso anterior para la presión en el equilibrio, obtenemos que

$$\Delta H^\circ_{vap} = RT^2 \frac{d}{dT} (\ln \frac{e^{W/RT}}{T^{5/2}}) + \frac{d}{dT} (\ln k\Theta^3 (\frac{2\pi mk}{h^2})^{3/2})$$

$$= -(W + \frac{1}{2} RT)$$

28-6. a) Para cualquier gas ideal, $\mu = -kT\ln(q/N)$. ¿Cómo afectaría al potencial químico la presencia de grados de libertad rotatoria y vibratoria, además de los grados de libertad traslacional?

b) Siendo iguales en otros aspectos, cuál cristal tendrá una presión de vaporización más alta a una temperatura determinada; un cristal de una sustancia monoatómica, o uno de diatómica? Suponga que las moléculas diatómicas no giran en el sólido.

---

a) La presencia de grados de libertad rotatoria y vibratoria implica que

$$q = q_t q_v q_r$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación para el potencial químico tenemos

$$\mu = -kT\{\ln \frac{q_t}{N} + \ln q_v + \ln q_r\}$$

como a temperatura ambiente q_v y q_r son mayores a la unidad, el potencial será más negativo, es decir, disminuirá por la presencia de grados de libertad adicionales. Sin embargo, a bajas temperaturas q_v puede ser menor que la unidad lo que significa que $\ln q_v < 0$ y entonces el potencial químico aumentará.

b) De los resultados obtenidos en el problema anterior, podemos ver que la presión de vapor para un sólido monoatómico es

$$p_M = \frac{1}{q_v^3} e^{W/RT}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT$$

ya que $1/q_v^3 = \Theta^3/T^3$

La potencia 3 en q_v aparece debido a que hay tres grados de libertad vibracionales. Sin embargo, para un sólido de moléculas diatómicas la vibración interna dominará a las vibraciones en el sólido, lo que significa que sólo habrá un grado de libertad vibracional y

$$p_D = \frac{1}{q_v} e^{W/RT}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT$$

Dividiendo estas dos ecuaciones tenemos que

$$\frac{p_D}{p_M} = q_v^2$$

y como a la temperatura ambiente $q_v > 1$, $p_D/p_M > 1$, lo que implica que $p_D > p_M$

XXIX

Propiedades de transporte

29-1. Si el diámetro molecular del H_2 es 1.9×10^{-8} cm, calcule el número de colisiones que experimenta una molécula de hidrógeno por segundo.

a) si $T = 300°$ y $p = 1$ atm

b) si $T = 500°$ y $p = 1$ atm

c) si $T = 300°$ y $p = 10^{-4}$ atm

d) Calcule el número total de colisiones por segundo que se producen en 1 cm^3, para cada uno de los gases en (a), (b) y (c).

El número de colisiones que experimenta una molécula por segundo está dado por la ecuación (29-17) del texto de Castellan

$$z_1 = \sqrt{2}\pi\,\sigma^2\,\bar{c}\,n \qquad \text{(XXIX-1)}$$

donde $\bar{c}$ es la velocidad media que puede calcularse por medio de la ley de distribución de Maxwell como ya vimos en el capítulo IV,

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8R\,\bar{T}}{\pi M}}$$

y n, (densidad de partículas), la podemos calcular por medio de la ecuación de estado ya que

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{kT}$$

de esta forma tendremos

$$z_1 = \sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\,\frac{p}{kT}$$

a) A la temperatura de 300°K y la presión de 1 atm,

$$z_1 = \sqrt{2}\,\pi(1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(300)}{\pi(2 \times 1.00797)}}\,\frac{1 \text{ atm}}{k(300)} = 6.99 \times 10^9$$

b) A la temperatura de 500°K y la presión de 1 atm,

$$z_1 = \sqrt{2}\,\pi(1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(500)}{\pi(2 \times 1.00797)}}\,\frac{1 \text{ atm}}{k(500)} = 5.39 \times 10^9 Z$$

c) A la temperatura de 300°K y la presión de 10^{-4} atm

$$z_1 = \sqrt{2}\,\pi(1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(300)}{\pi(2 \times 1.00797)}}\,\frac{10^{-4} \text{ atm}}{k(300)} = 6.99 \times 10^5$$

d) El número de colisiones totales está relacionado con z_1, por la ecuación (29-19) del texto de Castellan

$$z_{11} = \frac{1}{2} z_1 n = \frac{1}{2} z_1 \frac{p}{kT} \qquad \text{(XXIX-2)}$$

Por lo tanto, utilizando los resultados del inciso anterior, tendremos que:
A la tamperatura de 300°K y presión de 1 atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2}\,\frac{(6.99 \times 10^9)(1.01325 \times 10^6)}{k(300)} = 8.55 \times 10^{28}$$

A la temperatura de 500°K y presión de 1 atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2}\,\frac{(5.39 \times 10^9)(1.01325 \times 10^6)}{k(500)} = 3.95 \times 10^{28}$$

y a la temperatura de 300°K y presión de 10^{-4} atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2}\,\frac{(6.99 \times 10^5)(1.01325 \times 10^6)(10^{-4})}{k(300)} = 8.55 \times 10^{20}$$

29-2. El diametro molecular del N_2 es aproximadamente 2.7 Å.

a) Calcule el recorrido libre medio del N_2 a 300°K y 1 atm; 0.1 atm; y 0.01 atm.

b) Un sistema con vacío bastante bueno alcanza una presión de unas 10^{-9} atm. ¿Cuál es el recorrido medio de esta presión?

c) Si el diámetro de un tubo al vacío ($p = 10^{-9}$ atm) es 5 cm. ¿Cuántas veces choca la molécula con las paredes entre dos colisiones sucesivas con otras moléculas gaseosas?

---

a) El recorrido libre medio está relacionado con el diámetro molecular y la densidad de partículas por medio de la ecuación (29-18) del texto de Castellan,

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n} \qquad \text{(XXIX-3)}$$

Sustituyendo n por p/kt,

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p}$$

A la temperatura de 300°K,

$$\lambda = \frac{1.3862 \times 10^{-16}}{\sqrt{2}\,\pi(2.7 \times 10^{-8})^2}\,\frac{300}{p}$$

donde p debe expresarse en dinas/cm^2. Haciendo el cambio de unidades, obtenemos que

$$\lambda = \frac{1.26 \times 10^{-5}}{p}$$

donde p se expresa en atm y el resultado, λ da en cm, así:
para $p = 1$ atm

$$\lambda_1 = 1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

para $p = 0.1$ atm

$$\lambda_2 = 1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

y para $p = 0.01$ atm

$$\lambda_3 = 1.26 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

b) A la presión de 10^{-9} atm tendremos que

$$\lambda = \frac{1.26 \times 10^{-5}}{10^{-9}} = 1.26 \times 10^{4} \text{ cm}$$

es decir, al reducir la presión, las partículas se encuentran más alejadas unas de otras y el recorrido libre medio es mayor.

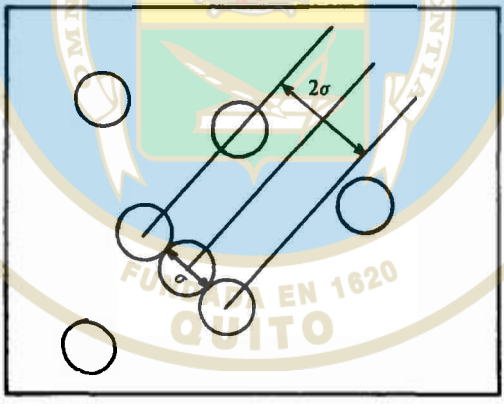
c) 1.26×10^4 cm es la distancia que recorre la molécula antes de chocar con otra molécula, sin embargo, cada vez que recorra 5 cm chocará con las paredes del tubo, por lo tanto, el número de choques será igual a

$$\frac{\lambda}{5\,\text{cm}} = \frac{1.26 \times 10^4\ \text{cm}}{5\,\text{cm}} = 2.52 \times 10^3 \text{ choques con las paredes}$$

antes de chocar con otra molécula.

29-3. Suponga que hay veinte parejas bailando en un salón de (50×50) pies. Si el diámetro de cada pareja es de 2 pies y la velocidad es de 2 pies/seg, deduzca las fórmulas correspondientes y calcule el recorrido libre medio, el número de colisiones por minuto para cada pareja y el número total de colisiones por minuto (Suponga movimiento caótico).

Debido a que las parejas no se elevan del suelo, todos los efectos ocurren sobre una superficie como se indica en la figura



De aquí podemos ver que el área barrida en un un segundo, en la cual hay posibilidad de contacto con otra pareja es $2\sigma c$. Si n es el número de parejas por unidad de área, entonces el número de colisiones de cada pareja por segundo es,

$$z_1 = 2\sigma\, \bar{c}\, n$$

El recorrido libre medio se define por la relación (29-16) del texto de Castellan

$$\lambda = \bar{c}/z_1 \qquad \text{(XXIX-4)}$$

sustituyendo z_1, obtenemos que

$$\lambda = \frac{1}{2\sigma n}$$

El número total de colisiones será igual al número de colisiones de cada pareja, z_1, por el número total de parejas, nA, por lo tanto

$$z_{11} = \frac{1}{2} z_1(nA) = \frac{1}{2} 2\sigma \bar{c}\, n\, n\, A = \sigma \bar{c} n^2 A$$

donde el factor de 1/2 se incluye para no repetir la misma colisión dos veces. Sustituyendo los datos del enunciado en estas ecuaciones tendremos,

$$n = \frac{20}{5\,0 \times 5\,0}$$

$$\lambda = \frac{50 \times 50}{2(2)(20)} = 31.25 \text{ ft}$$

$$z_1 = \frac{2(2)(2)(20)}{50 \times 50} (60) \frac{\text{colisiones}}{\text{min}}$$

$$z_1 = 3.84 \text{ colisiones/min}$$

y

$$z_{11} = (2)(2)\left(\frac{20}{50 \times 50}\right)^2 (50 \times 50) \times 60 \frac{\text{colisiones}}{\text{min}}$$

$$z_{11} = 38.4 \text{ colisiones/min}$$

29-4. El coeficiente de viscosidad del metano a 0°C es 102.6×10^{-6} poise (1 poise = 1 gr.cm^{-1}.seg^{-1}). Calcule el diámetro molecular.

El diámetro molecular y la viscosidad de una sustancia están relacionados por la ecuación (29-30) del texto de Castellan

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{MRT}}{\pi^{3/2} N_o \sigma^2} \qquad \text{(XXIX-5)}$$

Despejando el diámetro molecular σ de esta ecuación obtenemos que

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3}\frac{(MRT)^{1/2}}{\pi^{3/2} N_o \eta}}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3}\frac{[(16)(8.3144 \times 10^7)(273.15)]^{1/2}}{\pi^{3/2}(6.023 \times 10^{23})(102.6 \times 10^{-6})}}$$

$$= 3.42 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

29-5. Compare las conductividades térmicas del O_2 y del H_2. No tenga en cuenta la diferencia de los diámetros moleculares. Para los dos, $C_v = 5/2R$.

La conductividad térmica está dada por la ecuación (29-21) del texto de Castellan

$$K_T = \frac{\bar{c} C_v}{3\sqrt{2}\,\pi N_o \sigma^2} \qquad \text{(XXIX-6)}$$

Si sustituimos $C_v = 5/2R$ y la ecuación (IV-2) obtenemos que

$$K_T = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\,\frac{5}{2}R}{3\sqrt{2}\pi N_o \sigma^2}$$

Si tomamos $\sigma_{H_2} = \sigma_{O_2}$ tendremos, a partir de la ecuación (XXIX-6) que

$$\frac{K_T H_2}{K_T O_2} = \frac{\sqrt{8RT/\pi M_{H_2}}\,5/2R}{3\sqrt{2}N_o\sigma_{H_2}^2} \Big/ \frac{\sqrt{8RT/\pi M_{O_2}}\,5/2\,R}{3\sqrt{2}\pi N_o \sigma_{O_2}^2} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

29-6. Dos placas paralelas separadas en 0.5 cm, se mantienten a 298°K y 301°K. El espacio entre ellas está ocupado con H_2, $\sigma = 1.9$ Å, $C_v = 5/2R$. Calcule el flujo de calor entre las dos placas en cal.cm^{-2}.seg^{-1}.

El flujo de calor se define por medio de la ecuación (29-2) del texto de Castellan

$$J = -K_T \frac{\partial T}{\partial z} \qquad \text{(XXIX-7)}$$

Sustituyendo la ecuación (XXIX-6) y aproximando $\partial T/\partial z$ por $\Delta T/\Delta z$ obtenemos que

$$J = \frac{\bar{c}\, C_v}{3\sqrt{2}\,\pi N_o \sigma^2} \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\frac{5}{2}R}{3\sqrt{2}\pi N_o \sigma^2} \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

$$= \frac{\sqrt{\frac{8R(299.5)}{\pi(2)}}\frac{5}{2}R}{3\sqrt{2}\,\pi N_o (1.9 \times 10^{-8})^2} \frac{(301 - 298)}{0.5}$$

$$= 1.83 \times 10^{-3} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\text{seg}}$$

29-7. El etano tiene un peso molecular de 30, comparado con 28 para el N_2 y 32 para el O_2. El diámetro molecular no es muy diferente del O_2 o del N_2. La conductividad térmica es bastante mayor que la del O_2 y la del N_2. Explique.

La ecuación (XXIX-6) nos dice que K_T es proporcional a

$$K_T \sim C_v/\sqrt{M}\,\sigma^2$$

El peso y diámetro moleculares del N_2 y O_2 son similares a los del etano, sin embargo, el C_v depende de los grados de libertad traslacionales e internos. El etano tiene un grado de libertad más que el N_2 y O_2, pues puede rotar alrededor del enlace C-C, lo que significa que su C_v será mayor y por lo tanto su conductividad también.

29-8. Un extremo de un tubo capilar de 10 cm de longitud y un milímetro de diámetro se conecta a una fuente que suministra agua a una presión de 2 atm. El coeficiente de viscosidad del agua es de 0.01 poise. ¿Cuánta agua suministrará el tubo en 1 seg? (1 atm = 10^6 dinas/cm^2).

El volumen de agua suministrado por unidad de tiempo, está dado por la fórmula de Poiseuille, ecuación (29-42) del texto de Castellan

$$V = \frac{\pi a^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l} \qquad \text{(XXIX-8)}$$

donde a es el radio del capilar, l su longitud y η la viscosidad del líquido que fluye a través del capilar.

Si suponemos que el capilar está abierto a la atmósfera en el extremo final, la presión será igual a la presión atmosférica, es decir, $p_2 = 1$ atm y, por lo tanto

$$V = \frac{\pi\left(\frac{0.1}{2}\right)^4 (2 - 1)\, 10^6}{8(0.01)(10)} = 24.54 \text{ ml/seg}$$

29-9. A 25 °C, el H_2 tiene una viscosidad de 88×10^{-6} poise. ¿Qué diámetro debe tener un tubo de 1 m de largo para que a una presión de 0.3 atm, suministre 1 litro/seg?

Si despejamos el radio a de la ecuación (XXIX-8), obtendremos que

$$a = \sqrt[4]{\frac{8\eta\, l\, V}{\pi(p_1 - p_2)}}$$

El dato $p = 0.3$ atm debemos interpretarlo más bien como la caída de presión en el tubo, es decir, $\Delta p = 0.3$ atm, ya que no podemos pensar como en el problema anterior que el extremo final está abierto a la atmósfera y que $p_1 = 0.3$ atm pues entonces no habría flujo en la dirección indicada. Por lo tanto

$$a = \sqrt[4]{\frac{8(88 \times 10^{-6})(100)(1000)}{\pi(0.3)(10^6)}} = 0.09296 \text{ cm} = 0.9296 \text{ mm}$$

y el diámetro será

$$D = 2a = 2(0.9296) = 1.86 \text{ mm}$$

29-10. Considere el flujo a través de una envoltura cilíndrica de radios interior y exterior a y b. El flujo por segundo está dado por la ecuación (29-38), donde los límites de integración son a y b. La velocidad está dada por la ecuación (29-41), pero en este caso las constantes A y B se determinan por las condiciones: $v = 0$ en $r = a$; $v = 0$ en $r = b$. Deduzca la fórmula correspondiente a la de Poiseuille en este caso y analice el caso en que $b \approx a$.

Las ecuaciones (29-38) y (29-41) del texto de Castellan establecen que

$$V = \int_a^b 2\pi r\, v\, dr \qquad \text{(XXIX-9)}$$

y

$$v = -\frac{(p_1 - p_2)\, r^2}{4\,\eta\, l} + \frac{A}{2\pi\,\eta\, l} \ln r + B \qquad \text{(XXIX-10)}$$

donde V es el flujo por segundo (volumen del líquido que pasa por un punto en un segundo) y v es la velocidad del fluído.

En este caso, las condiciones a la frontera son

$$v = 0 \text{ en } r = a$$

y

$$v = 0 \text{ en } r = b$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (XXIX-10) obtenemos que

$$\frac{(p_1 - p_2)\, a_2}{4\,\eta\, l} = \frac{A}{2\pi\,\eta\, l} \ln a + B$$

$$\frac{(p_1 - p_2)\, b^2}{4\,\eta\, l} = \frac{A}{2\pi\,\eta\, l} \ln b + B$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones para las incógnitas A y B, obtenemos que

$$A = \frac{\pi}{2} \frac{(p_1 - p_2)(b^2 - a^2)}{\ln (b/a)}$$

y

$$B = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta\, l} \left[b^2 - (b^2 - a^2) \frac{\ln b}{\ln(b/a)} \right]$$

donde puede verse que tanto A como B son, en general, diferentes de cero.

Sustituyendo la ecuación (XXIX-10) en la ecuación (XXIX-9) obtenemos que

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} \int_a^b r^3\, dr + \frac{2\pi A}{2\pi \eta l} \int_a^b r \ln r\, dr$$

$$+ 2\pi B \int_a^b r\, dr$$

después de hacer las integrales y de sustituir los límites de integración encontramos que

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} \frac{1}{4}(b^4 - a^4)$$

$$+ \frac{A}{\eta l}\left\{\frac{b^2}{2} - \ln b - \frac{a^2}{2}\ln a + \frac{1}{4}(a^2 - b^2)\right\}$$

$$+ \frac{2\pi B}{2}(b^2 - a^2)$$

Si sustituimos los valores de A y B, obtenidos a partir de las condiciones a la frontera, obtendremos la ecuación de Poiseuille para este sistema, que es,

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} \frac{1}{4}(b^4 - a^4) + \frac{\left[\frac{b^2}{2}\ln b - \frac{a^2}{2}\ln a + \frac{1}{4}(a^2 - b^2)\right]}{\eta l}$$

$$\times \frac{\pi}{2} \frac{(p_1 - p_2)(b^2 - a^2)}{\ln(b/a)}$$

$$+ \pi(b^2 - a^2) \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l}\left[b^2 - (b^2 - a^2)\frac{\ln b}{\ln(b/a)}\right]$$

$$V = \frac{\pi}{8\eta l}(p_1 - p_2)(b^2 - a^2)\{b^2 + a^2 + (a^2 - b^2)/\ln(b/a)\}$$

Para el caso en que a y b son prácticamente iguales, podemos escribir

$$b = a(1 + \Delta)$$

donde

$$\Delta << 1$$

Sustituyendo este valor de b en la ecuación anterior encontramos que

$$V = \frac{\pi}{8\eta l}(p_1 - p_2)a^4[(1 + \Delta)^2 - 1]$$

$$X\left[1 + (1 + \Delta)^2 - \frac{[(1 + \Delta)^2 - 1]}{\ln(1 + \Delta)}\right]$$

y si hacemos una expansión en series de Taylor alrededor de $\Delta = 0$ obtenemos que

$$\ln(1 + \Delta) = \Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \cdots$$

y por lo tanto

$$V \approx \frac{\pi}{8\eta l}(p_1 - p_2)\, a^4[1 + 2\Delta + \Delta^2 - 1]$$

$$X\,[2 + 2\Delta + \Delta^2 - \frac{(1 + 2\Delta + \Delta^2 - 1)}{\Delta - \cdots}]$$

$$\approx \frac{\pi}{2\eta l}(p_1 - p_2)\, a^4\, \Delta$$

29-11. La conductividad térmica de la plata es aproximadamente de 1.0 $\text{cal.grad}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{seg}^{-1}$. Calcule el flujo calórico por segundo a través de un disco de plata de 0.1 cm de espesor y 2 cm^2 de área si la diferencia de temperatura entre las dos caras del disco es de 10 grados.

Utilizando la ecuación (XXIX-7) y aproximando $\partial T/\partial z$ por $\Delta T/\Delta z$ tendremos que el flujo calórico por segundo es

$$JA = K_T \frac{\Delta T}{\Delta z} A = 1.0 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K cm seg}} \frac{(10^\circ\text{K})}{0.1 \text{ cm}} 2 \text{ cm}^2$$

$$JA = 200 \text{ cal/seg}$$

29-12. Las densidades de la acetona y del agua a 20°C, son 0.792 y 0.9982 gm/cm^3, respectivamente. La viscosidad del agua es 1.0050×10^{-2} poise, a 20°C. Si para correr entre las marcas de un viscosímetro el agua requiere 120.5 seg y la acetona 49.5 seg. ¿Cuál es la viscosidad de la acetona?

Utilizando la ecuación (29-45) del texto de Castellan,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\varrho_1 t_1}{\varrho_2 t_2} \qquad \text{(XXIX-11)}$$

podemos calcular la viscosidad de la acetona conociendo la viscosidad del agua. Si tomamos $\eta_1 = \eta_{ac}$ y $\eta_2 = \eta_{H_2O}$ obtenemos, despejando η_{ac} que,

$$\eta_{ac} = \frac{\varrho_{ac} t_{ac}}{\varrho_{H_2O} t_{H_2O}} \eta_{H_2O}$$

$$= \frac{(0.792)(49.5)}{(0.9982)(120.5)} 1.00^5 \times 10_^2$$

$$= 3.276 \times 10^{-3} \text{ poise}$$

29-13. Las viscosidades de la acetona son:

t, °c	—60	—30	0	30
$\eta \times 10^2$, poise	0.932	0.575	0.399	0.295

Mediante una gráfica de $ln\eta$ contra $1/T$, determine el valor de E en la ecuación (29-46).

La variación con la temperatura de la viscosidad de un líquido está dada por la ecuación (29-46) del texto de Castellan,

$$\eta = A\, e^{E/RT} \qquad \text{(XXIX-12)}$$

como

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1622
QUITO

es la ecuación de una recta, podemos determinar la pendiente y la ordenada al origen utilizando el método de regresión lineal del problema (V-9) y conociendo éstas podemos calcular E. Por lo tanto si $x = 1/T$ y $y = ln\eta$

$$n = 4$$

$$\Sigma x = 0.01576$$

$$\Sigma y = -21.185$$

$$\Sigma x^2 = 6.322 \times 10^{-5}$$

$$\Sigma(xy) = -0.0825$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (V-24) y (V-25) encontramos que

$$\frac{E}{R} = b = \frac{4(-0.0825)-(0.01576)(-21.185)}{4(6.322 \times 10^{-5} - (0.01576)^2} = 860.785$$

$$\ln A = a = \frac{1}{4}[-21.185 - 4(0.01576)] = -5.312$$

de donde

$$A = 4.932 \times 10^{-3} \text{ poise}$$

y

$$E = bR = 860.785(1.9872)\frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 1710 \text{ cal/mol}$$

$$E = 1.71 \text{ kcal/mol}$$

XXX

Conducción eléctrica

30-1. Un alambre metálico transporta una corriente de $1A$. ¿Cuántos electrones pasan por un punto del alambre en un segundo?

La ecuación (30-8) del texto de Castellan establece que la densidad de corriente está dada por

$$j = n\,v\,e \qquad \text{(XXX-1)}$$

y la corriente se relaciona con j en la forma

$$I = j\,A \qquad \text{(XXX-2)}$$

donde n es la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), v es la velocidad de cada electrón y e es su carga. Combinando estas dos ecuaciones obtenemos que

$$I = n\,v\,e\,A$$

Si analizamos el factor nvA, vemos que es igual al número de electrones que atraviesan A en un seg, es decir,

$$n\frac{\text{n° de electrones}}{\text{cm}^3} \times v\frac{\text{cm}}{\text{seg}} \times A\ \text{cm}^2 = N\frac{\text{n° de electrones}}{\text{seg}}$$

Por lo tanto

$$I = Ne$$

número de electrones por segundo por la carga de un electrón. Despejando N obtenemos que

$$N = \frac{I}{e} = \frac{1 \dfrac{\text{cou}}{\text{seg}}}{1.60219 \times 10^{-19} \dfrac{\text{cou}}{\text{elec}}} = 6.24 \times 10^{18} \frac{\text{electrones}}{\text{seg}}$$

30-2. Se aplica una fem de 100 V a un alambre de 2 m de longitud y 0.05 cm de diámetro. Si la corriente es de 25 A, calcule:

a) La resistencia y conductancia del alambre.
b) La intensidad de campo.
c) La densidad de corriente.
d) La resistividad y la conductividad del alambre.

---

a) Despejando la conductancia L, y la resistencia R de las ecuaciones (30-4) y (30-5) del texto de Castellan obtenemos, respectivamente, que

$$L = \frac{I}{\xi} = \frac{I}{V} = \frac{25}{100} = 0.25 \text{ ohms}^{-1}$$

y

$$R = \frac{V}{I} = \frac{100}{25} = 4 \text{ ohms}$$

b) La intensidad del campo está dada por la ecuación

$$E = \frac{V_2 - V_1}{l} = \frac{100}{2} \frac{\text{Volts}}{\text{mt}} = 50 \frac{\text{Volts}}{\text{mt}}$$

c) Despejando la densidad de corriente de la ecuación (XXX-2), obtenemos que

$$j = \frac{I}{A} = \frac{25A}{\pi r^2} = \frac{25A}{\pi \left(\dfrac{0.05}{2}\right)^2 \text{cm}^2} = 12732.39 \frac{A}{\text{cm}^2}$$

d) Utilizando la ecuación (30-7) del texto de Castellan tendremos, para la resistividad

$$\varrho = \frac{AR}{l} = \frac{\pi(0.05/2)^2 4}{200} \text{ ohms cm} = 3.927 \times 10^{-5} \text{ ohms cm}$$

y como la conductividad K es el inverso de la resistividad,

$$K = \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{3.927 \times 10^{-5}} = 2.55 \times 10^{4} \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

30-3. Se electroliza una solución de ácido sulfúrico usando una corriente de 0.10 A durante tres horas. ¿Cuántos cm³ de hidrógeno y oxígeno se producen a temperaturas y presión estándar?

Sabemos que 96490 coulombios producen un equivalente, en este caso, la cantidad total de coulombios que se utilizaron fué

$$Q = It = 0.1\ A\ (3 \text{ hrs})\left(\frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}}\right) = 1080 \text{ cou}$$

por lo tanto el número de equivalentes producidos fué

$$\frac{1080 \text{ cou}}{96490 \dfrac{\text{cou}}{\text{eq}}} = 0.01119 \text{ eq}$$

Como un equivalente de H_2 pesa 1 gm que equivale a 1/2 mol, y un equivalente de O_2 pesa 8 gms que equivalen a 1/4 de mol, tendremos que un equivalente de (H_2 + O_2) equivale a 3/4 de mol, por lo tanto, el número de moles producidas es

$$\frac{3}{4}\frac{\text{mol}}{\text{eq}} \times 0.01119 \text{ eq} = 8.3925 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

y como el volumen de (H_2 + O_2) se mide a condiciones estándar, tendremos que esta cantidad de moles equivale a

$$8.3925 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 22400 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} = 188 \text{ ml}$$

30-4. Se prepara clorato de potasio por electrólisis del KCl en solución básica:

$$6OH^- + Cl^- \rightarrow ClO_3^- + 3H_2O + 6e$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SCIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Si empleamos sólo el 60% de la corriente en esta reacción. ¿Qué tiempo se necesitará para producir 10 g de $KClO_3$ empleando una corriente de $2A$?

El número de moles que necesitamos producir es

$$\frac{10 \text{ gr}}{122.55 \text{ gr/mol}} = 0.0816 \text{ moles}$$

De la ecuación química vemos que 1 mol de $KClO_3$ requiere 6 moles de electrones, por lo tanto, la cantidad de coulombios necesarios es

$$Q = (0.0816 \text{ moles})(6 \text{ eq/mol})(96490 \text{ cou/eq})$$
$$= 47241.504 \text{ cou}$$

Como $I = Q/t$ tendremos, despejando el tiempo, que

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{47241.504}{2.06} \text{ seg} = 39367.92 \text{ seg}$$

ya que sólo el 60% de la corriente es aprovechado. Transformando el resultado a horas obtenemos

$$t = 10.93 \text{ hrs}$$

30-5. Una solución 0.01 D de KCl tiene una conductividad de 0.0014088 $ohm^{-1}.cm^{-1}$. Una celda llena con esta solución tiene una resistencia de 4.2156 ohms.

a) ¿Cuál es la constante de la celda?

b) La misma celda con una solución de HCl tiene una resistencia de 1.0326 ohms. ¿Cuál es la conductividad de la solución de HCl?

---

a) La constante de una celda es igual al producto de la conductividad de la celda por la resitencia de la misma (ecuación (30-18) del texto de Castellan), es decir,

$$K = K_s R_s \qquad \text{(XXX-3)}$$

y para este caso

$$K = (0.0014088 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})(4.2156 \text{ ohms}) = 5.939 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

b) La constante de la celda obtenida en el inciso anterior nos sirve para determinar la conductividad ya que al medir la resistencia en la misma celda, su constante K no cambia de valor, por lo tanto,

$$K_s = \frac{K}{R_s} = \frac{5.939 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}}{1.0326 \text{ ohms}} = 5.7515 \times 10^{-3} \text{ ohms}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

30-6. Las conductividades equivalentes en dilución infinita son: benzoato de sodio, 82.4; HCl, 426.2; NaCl, 126.5. Calcule Λ^o para el ácido benzoico.

Empleando la ley de Kohlrausch tendremos que la conductividad equivalente a dilución infinita del ácido benzóico es igual a la suma de las conductividades equivalentes de cada ion, es decir,

$$\Lambda^o_{H\phi} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{\phi^-}$$

Por otro lado

$$\Lambda^o_{HCl} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{Cl^-}$$

y

$$\Lambda^o_{Na\phi} = \lambda^o_{Na^+} + \lambda^o_{\phi^-}$$

así que

$$\Lambda^o_{H\phi} + \Lambda^o_{NaCl} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{\phi^-} + \lambda^o_{Na^+} + \lambda^o_{Cl^-} = \Lambda^o_{HCl} + \Lambda^o_{Na\phi}$$

Despejando de esta ecuación $\Lambda^o_{H\phi}$ obtenemos que

$$\Lambda^o_{H\phi} = \Lambda^o_{HCl} + \Lambda^o_{Na\phi} - \Lambda^o_{NaCl}$$

$$= 426.2 + 82.4 - 126.5$$

$$= 382.1 \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^2$$

30-7. Para el H^+ y el Na^+ los valores de λ_+° son 349.8 y 50.11. Calcule las movilidades y las velocidades de estos iones, si se encuentran en una celda, cuyos electrodos están separados 5 cm y a la cual se le aplicó un potencial de 2 *V*.

La movilidad está relacionada con la conductividad iónica equivalente por medio de la ecuación (30-27) del texto de Castellan

$$\lambda_+^\circ = l_+ F \qquad \text{(XXX-4)}$$

Despejando la movilidad, obtenemos que

$$l_+ = \lambda_+^\circ / F$$

Por lo tanto

$$l_{H^+} = \frac{349.8 \text{ ohms}^{-1}\text{cm}^2}{96490\ A \text{ seg}} = 3.625 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{V \text{ seg}}$$

y

$$l_{Na^+} = \frac{50.11}{96490} = 5.193 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{V \text{seg}}$$

La velocidad de los iones se puede expresar en términos de la movilidad en la forma

$$v_+ = l_+ E \qquad \text{(XXX-5)}$$

y como el campo eléctrico está dado por

$$E = \frac{\xi}{l'} = \frac{2 \text{ Volts}}{5 \text{ cm}} = 0.4\ V/\text{cm}$$

y obtenemos que

$$v_{H^+} = 3.625 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{V \text{ seg}} 0.4 \frac{V}{\text{cm}} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ cm/seg}$$

y que

$$v_{Na^+} = (5.193 \times 10^{-4})(0.4) = 2.0772 \times 10^{-4} \text{ cm/seg}$$

30-8. Con los datos de la tabla 30-4, calcule los números de transferencia del ion cloruro en cada una de las siguientes soluciones infinitamente diluidas: HCl, NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$.

Los números de transferencia se definen como (ecuación (30-39) del texto de Castellan)

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad \text{(XXX-6)}$$

y

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Utilizando los valores de conductividades equivalentes iónicas de la tabla (30-4) del texto de Castellan, tendremos:

en HCl,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 349.8} = 0.179$$

en NaCl

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 50.11} = 0.6037$$

en KCl,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.52} = 0.5094$$

en NH_4Cl,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.4} = 0.5098$$

y en $CaCl_2$

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 59.5} = 0.562$$

30-9. La conductividad de una solución se expresa por $K = (1/1000)\Sigma_i c_i \lambda_i$ donde c_i es la concentración (equivalentes/litro) del ion y λ_i es la conductividad equivalente; la sumatoria incluye todos los iones de la solución. Calcule la fracción de corriente transportada por cada ión, número de transferencia, en una solución 0.1 molar de Na_2SO_4 y 0.01 molar de H_2SO_4. (Valores de λ en la tabla 30-4)

Para determinar la concentración de cada ión presente en la solución en equivalentes/lt y así poder aplicar la ecuación del enunciado, tenemos:
Para c_{Na^+}, un equivalente de Na^+ es igual a 1/2 mol de Na_2SO_4, como la solución es 0.1 molar habrá 0.05 eq/lt.
Para c_{H^+}, un equivalente de H^+ es igual a 1/2 mol de H_2SO_4, como la solución es 0.01 molar habrá 0.005 eq/lt.
Para $SO_4^=$, un equivalente de $SO_4^=$ es igual a 1/2 mol de H_2SO_4 y 1/2 mol de Na_2SO_4, como la primera solución es 0.01 molar y la segunda solución es 0.1 molar, habrá (0.05 + 0.005) eq/lt.

Por lo tanto, tomando los datos de conductividad iónica equivalente de la tabla (30-4).

$$\Sigma c_i \lambda_i = 0.05(50.11) + 0.005(349.8) + 0.055(80) = 8.6545$$

y los números de transporte para cada ión son

$$t_{Na^+} = \frac{0.05(50.11)}{8.6545} = 0.289$$

$$t_{H^+} = \frac{0.005(349.8)}{8.6545} = 0.203$$

$$t_{SO_4^=} = \frac{0.055(80)}{8.6545} = 0.508$$

30-10. ¿Cuál debe ser la razón de concentraciones del HCl y del NaCl en una solución, si el número de transferencia del ión hidrógeno es 0.5? (Datos en la tabla 30-4).

El número de transferencia del ion H^+ en una solución que contiene HCl y NaCl, está dado por la relación

$$t_{H^+} = \frac{C_{H^+}\lambda_{H^+}}{C_{H^+}\lambda_{H^+} + C_{Na^+}\lambda_{Na^+} + C_{Cl^-}\lambda_{Cl^-}}$$

la concentración de iones Cl^- la podemos expresar en la forma

$$C_{Cl^-} = C_{H^+} + C_{Na^+}$$

por lo tanto, sustituyendo este valor en la ecuación para t_{H^+} obtenemos que

$$t_{H^+} = \frac{C_{H^+}\lambda_{H^+}}{C_{H^+}\lambda_{H^+} + C_{Na^+}\lambda_{Na^+} + C_{H^+}\lambda_{Cl^-} + C_{Na^+}\lambda_{Cl^-}}$$

Esta ecuación la podemos reordenar en la forma

$$\frac{C_{Na^+}}{C_{H^+}} = \frac{\lambda_{H^+} - t_{H^+}(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})}{t_{H^+}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})}$$

y como

$$\frac{C_{Na^+}}{C_{H^+}} = \frac{C_{NaCl}}{C_{HCl}}$$

tendremos que

$$\frac{C_{HCl}}{C_{NaCl}} = \frac{t_{H^+}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})}{\lambda_{H^+} - t_{H^+}(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})}$$

Sustituyendo los valores de las conductividades iónicas equivalentes de la tabla 30-4 del texto de Castellan, encontramos que

$$\frac{C_{HCl}}{C_{NaCl}} = \frac{0.5(50.11 + 76.35)}{349.8 - 0.5(349.8 + 76.35)} = 0.4625$$

30-11. La conductividad equivalente del ácido acético a diferentes concentraciones es:

Λ	49.50	35.67	25.60
c, equiv/litro	9.88×10^{-4}	19.76×10^{-4}	39.52×10^{-4}

Aplicando el valor de Λ^o según la tabla 30-4, calcule:
a) el grado de disociación para cada concentración
b) el valor de la constante de disociación.

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

Las ecuaciones (30-31) y (30-32) del texto de Castellan establecen, respectivamente, que

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^o} \qquad \text{(XXX-7)}$$

y

$$K = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^o(\Lambda^o - \Lambda)} \qquad \text{(XXX-8)}$$

La conductividad equivalente a dilución infinita del ácido acético la podemos determinar a partir de la relación

$$\Lambda^o_{HAc} = \Lambda^o_{H^+} + \Lambda^o_{Ac^-} = 349.8 + 40.9 = 390.7$$

Utilizando los valores de conductividades iónicas equivalentes de la tabla 30-4. De esta forma se obtiene que

c(eq/lt)	Λ	α	K
9.88×10^{-4}	49.50	0.1267	1.816×10^{-5}
19.76×10^{-4}	35.67	0.0913	1.804×10^{-5}
39.52×10^{-4}	25.60	0.0655	1.816×10^{-5}

puede obervarse que

$$K = K_1 = K_2 = K_3 = 1.82 \times 10^{-5}$$

como esperábamos.

30-12.a) Relacione los cambios de concentración de la celda de Hittorf con los números de transferencia del ión positivo y la cantidad de electricidad que fluye, si la celda contiene ácido clorhídrico y ambos electrones son de plata-cloruro de plata.

b) ¿Cómo afecta la relación si el cátodo es reemplazado por un electrodo de Pt de manera que se desprenda H_2?

c) ¿Si el ánodo es sustituido por un electrodo de Pt y se desprende O_2? (*Nota*: ¡El empleo de un electrodo que permita la evolución de un gas sería una manera muy inadecuada de realizar el experimento de Hittorf! ¿Por qué?).

---

a) Como no se libera H^+, tendremos que en el cátodo

$$t_+\left(\frac{Q}{F}\right) \text{ eq } H^+ \text{ entran}$$

y por lo tanto el cambio en la concentración del H^+ es

$$(\Delta n_{H^+})_c = t_+\left(\frac{Q}{F}\right) \text{ equivalentes}$$

mientras que en la región del ánodo

$$t_+\left(\frac{Q}{F}\right) \text{ eq } H^+ \text{ salen}$$

y el cambio en la concentración del H^+ es

$$(\Delta n_{H^+})_a = -t_+\left(\frac{Q}{F}\right) \text{ equivalentes}$$

b) Si el cátodo es reemplazado por un electrodo de Pt, se deposita un equivalente de H^+ en éste, por lo tanto, el cambio de concentración del H^+ en el compartimento catódico es

$$(\Delta n_{H^+})_c = (t_+ - 1)\left(\frac{Q}{F}\right)$$

mientras que en la región del ánodo no hay ningún cambio, por lo tanto,

$$(\Delta n_{H^+})_a = -t_+\left(\frac{Q}{F}\right)$$

c) Si se desprende O_2 significa que se desprende un equivalente de H^+ del electrodo de Pt, por lo tanto en la región del ánodo el cambio en la concentración del H^+ será,

$$(\Delta n_{H^+})_a = (1 - t_+)(Q/F)$$

mientras que en la región del cátodo no hay cambio,

$$(\Delta n_{H^+})_c = t_+\left(\frac{Q}{F}\right)$$

Si se desprende un gas, la medida de la concentración en cada región no tiene sentido, pues aunque emigre de una región a otra termina escapando de la solución.

30-13. Una celda de Hittorf equipada con electrodos plata-cloruro de plata se llena con solución de HCl que contiene 0.3856×10^{-3} gmHCl/gmH_2O. Se hace pasar una corriente de 2.00 *mA* exactamente durante 3 horas. Las soluciones se sacan, se pesan y se analizan. El peso total de la solución catódica es 51.7436 gm; ésta contiene 0.0267 gm de HCl. La solución anódica pesa 52.0461 gm y contiene 0.0133 de HCl. ¿Cuál es el número de transferencia del ión de hidrógeno?

En el problema anterior (inciso a), vimos que el cambio de concentración en el compartimento catódico está dado por la relación

$$(\Delta n_{H^+})_c = t_+ \frac{Q}{F}$$

por lo tanto, si calculamos $(\Delta n_H)_c$ podremos calcular t_+.

La cantidad de agua en el compartimento catódico es

$$51.7436 \text{ gm de } (H_2O + HCl) - 0.0267 \text{ gm de HCl} = 51.7169 \text{ gm de } H_2O$$

por lo tanto, inicialmente, la cantidad de HCl en el cátodo es

$$(0.3856 \times 10^{-3} \text{ gm HCl/gm } H_2O)(51.7169 \text{ gm de } H_2O)$$

$$= 0.0199 \text{ gm de HCl}$$

Como la cantidad final de HCl en el cátodo es 0.0267 gm tendremos que

$$(\Delta m)_c = 0.0267 - 0.0199 = 6.8 \times 10^{-3} \text{ gm de HCl}$$

y por lo tanto

$$(\Delta n_{H^+})_c = \frac{6.8 \times 10^{-3} \text{ gm HCl}}{36.45 \text{ gm HCl/mol HCl}} \times \frac{1 \text{ eq } H^+}{\text{mol HCl}} =$$

$$1.8656 \times 10^{-4} \text{ eq de } H^+$$

Despejando t_+ de la primera ecuación obtenemos que

$$t_+ = (\Delta n_{H^+})_c \frac{F}{Q} = 1.8656 \times 10^{-4} \times \frac{96490}{(2 \times 10^{-3})(3)(3600)}$$

$$= 0.833$$

30-14. Un experimento de frontera móvil se realiza con LiCl, 0.01 molar; en un tubo con un área transversal de 0.125 cm^2, la frontera se desplaza 7.3 cm en 1490 segundos empleando una corriente de 1.80×10^{-3} *A*. Calcule t_+.

El número de transferencia en un experimento de frontera móvil está dado por la ecuación (30-41) del texto de Castellan

$$t_+ = C^* l a \frac{F}{Q} \qquad \text{(XXX-9)}$$

donde la concentración C^* se expresa en equivalentes por cm^3, por lo tanto, como 0.01 moles de LiCl equivalen a 1 equivalente de Li^+ y 0.01 eq/lt = 10^{-5} eq/cm^3, tendremos que

$$t_+ = 10^{-5}\,(7.3)(0.125)\,\frac{96490}{(1.8 \times 10^{-3})(1490)}$$

$$t_+ = 0.328$$

30-15. La conductividad de una solución saturada de $BaSO_4$ es de 3.48×10^{-6} ohm $^{-1}$. cm $^{-1}$.
La conductividad del agua pura es de 0.50×10^{-6} $ohm^{-1}.cm^{-1}$. Calcule el producto de solubilidad del $BaSO_4$.

El producto de solubilidad para la reacción

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{=}$$

está dado por la ecuación

$$K_{ps} = [Ba^{++}][SO_4^{=}]$$

Si S es la concentración de uno de los iones en moles por litro tendremos

$$S = [Ba^{++}] = [SO_4^{=}]$$

y por lo tanto

$$K_{ps} = S^2$$

Por otro lado, si la sal se disuelve poco, la ionización del agua se verá muy poco afectada por la presencia de la sal, en consecuencia, la conductividad de la solución será

$$K - K_w = C^*_{Ba^{2+}} \lambda_{Ba^{2+}} + C^*_{SO_4^{=}} \lambda_{SO_4}$$

donde K_w es la conductividad del agua pura y C^* es la concentración en eq/ml. Por lo tanto,

$$2S = 1000\, C^*_{Ba^{2+}} = 1000\, C^*_{SO_4^{=}}$$

ya que cada mol de Ba^{++} le corresponden dos equivalentes y a cada mol de $SO_4^{=}$ también le corresponden dos equivalentes. Sustituyendo $C^*_{SO_4^{=}}$ y $C^*_{Ba^{2+}}$ tendremos que

$$K = K_w = \frac{S}{1000} 2 (\lambda_{Ba^{++}} + \lambda_{SO_4})$$

por lo tanto

$$S = \frac{1000(K - K_w)}{2\Lambda^o_{BaSO_4}}$$

$$K_{ps} = S^2 = \left[\frac{1000(K - K_w)}{2\Lambda^o_{BaSO_4}}\right]^2$$

$$= \left[\frac{1000(3.48 \times 10^{-6} - 0.50 \times 10^{-6})}{2(63.64 + 80)}\right]^2$$

$$= 1.076 \times 10^{-10}$$

30-16.a) Supóngase que un ácido con una concentración c_a (equiv/litro) se valora con una base de concentración c_b (equiv/litro). Si el volumen del ácido en cm^3 es v_o y el volumen de la base añadida en cualquier momento de la valoración es v, demuestre que la conductividad antes de alcanzar el punto de equivalencia está dada como una función de v por $K = (v_o/v_o + v)\,[Ka - (c_b/1000)\,(v/v_o)\,(\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+})]$ donde K_a es la conductividad del ácido antes

de añadir la base. Supóngase que los valores de λ no cambian con el volumen de la solución (antes de alcanzar el punto de equivalencia, la concentración de OH^- es despreciable con relación a la concentración de H^+; esta situación se invierte después del punto de equivalencia).

b) Demuestre que después del punto de equivalencia

$$K = \left(\frac{v_o + v_e}{v_o + v}\right) K_e + \left(\frac{v - v_e}{v_o + v}\right) K_b,$$

donde K_b es la conductividad de la solución básica, K_e es la de la solución en el punto de equivalencia y v_e es el volumen de la base añadida en dicho punto.

La conductividad de la solución está dada por la siguiente ecuación,

$$K = C_{H^+}\lambda_{H^+} + C_{A^-}\lambda_{A^-} + C_{M^+}\lambda_{M^+} + C_{OH^-}\lambda_{OH^-}$$

Necesitamos determinar las concentraciones en eq/lt de H^+, A^-, M^+ y OH^- en función de v_o y v.

La concentración de A^- es en todo momento

$$C_{A^-} = \frac{C_a v_o}{1000(v + v_o)}$$

ya que se va diluyendo a medida que aumenta el volumen de la solución.

La concentración de H^+ en todo momento es la que tenia originalmente menos la cantidad que neutraliza la base, o sea,

$$C_{H^+} = \left[\frac{c_a v_o}{1000} - \frac{c_b v}{1000}\right] \frac{1}{v + v_o}$$

La concentración de M^+ en todo momento es

$$C_{M^+} = \frac{c_b v}{1000} \frac{1}{v + v_o}$$

La concentración de OH^- es despreciable antes del punto de equivalencia.

Sustituyendo estos valores en la ecuación para la conductividad tenemos que,

$$K = \left[\frac{c_a v_o}{1000} - \frac{c_b v}{1000}\right] \frac{\lambda_{H^+}}{v + v_o}$$

$$+ \frac{c_a v_o}{1000} \frac{\lambda_{A^-}}{v + v_o} \cdots$$

$$+ \frac{c_b v}{1000} \frac{\lambda_{M^+}}{v + v_o}$$

reordenando los términos

$$K = \frac{v_o}{v_o + v} \left[\frac{C_a}{1000} (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) - \frac{c_b}{1000} \frac{v}{v_o} (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \right]$$

y como la conductividad del ácido antes de añadir la base es

$$K_a = \frac{C_a}{1000} (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-})$$

obtendremos, finalmente, que

$$K = \frac{v_o}{v_o + v} \left[K_a - \frac{C_b}{1000} \frac{v}{v_o} (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \right]$$

que es lo que queríamos demostrar.

b) En el punto de equivalencia $v = v_e$, por lo tanto,

$$K_e = \frac{c_a v_o}{1000} \frac{\lambda_{A^-}}{v_e + v_o} + \frac{c_b v_e}{1000} \frac{\lambda_{M^+}}{v_e + v_o}$$

Después del punto de equivalencia la concentración de H^+ es despreciable, la de A^- es,

$$C_{A^-} = \frac{C_a v_o}{1000(v + v_o)}$$

la de M^+ es,

$$C_{M^+} = \frac{C_b v}{1000(v + v_o)}$$

y la de OH^- es

$$C_{OH^-} = \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión para la conductividad tendremos que,

$$K = \frac{C_a v_o}{1000(v + v_o)} \lambda_{A^-} + \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} \lambda_{M^+}$$

$$+ \left[\frac{C_b v}{1000(v + v_o)} - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)} \right] \lambda_{OH^-}$$

reordenando los términos

$$K = \frac{v_e + v_o}{v + v_o} \left[\frac{C_a v_o}{1000(v_e + v_o)} \lambda_{A^-} + \frac{C_b v_e}{1000(v_e + v_o)} \lambda_{M^+} \right] \ldots$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA PATRIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

$$+ \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-}) - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-})$$

Como la conductividad de la solución básica es

$$K_b = \frac{C_b}{1000} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-})$$

obtenemos, finalmente, que

$$K = \frac{v_e + v_o}{v + v_o} K_e + \frac{v - v_o}{v + v_o} K_b$$

que es lo que queríamos demostrar.

30-17. Los radios cristalográficos del Na^+ y del Cl^- son, 0.95 Å y 1.81 Å, respectivamente. Calcule las conductividades de estos iones aplicando la ley de Stokes y compare con los valores de la tabla 30-4 ($\eta = 0.89 \times 10^{-2}$ poise).

La ley de Stokes establece que (ecuación (30-35) del texto de Castellan)

$$\lambda_+^o = \frac{Fe}{6\pi\eta(300)} \frac{z^+}{r^+} \qquad \text{(XXX-10)}$$

y

$$\lambda_-^o = \frac{Fe}{6\pi\eta(300)} \frac{z^-}{r^-} \qquad \text{(XXX-11)}$$

Por lo tanto, como $z_+ = z_- = 1$, tenemos que

$$\lambda_+^o = \frac{(96490)(4.80325 \times 10^{-10})}{6\pi(300)(0.89 \times 10^{-2})(0.95 \times 10^{-8})} = 96'935$$

y

$$\lambda_-^o = \frac{(96490)(4.80325 \times 10^{-10})}{6\pi(300)(0.89 \times 10^{-2})(1.81 \times 10^{-8})} = 50.877$$

Comparados con los valores de la tabla (30-4), 50.11 y 76.35 respectivamente, vemos que la predicción es un poco imprecisa.

30-18. A 25°C, las constantes en la ecuación de Onsager son $A = 60.19$ y $B = 0.2289$ si c se expresa en equiv/litro. Con los datos de la tabla 30-4, calcule la conductividad equivalente para el HCl 0.01 molar; KCl 0.01 molar y LiCl 0.01 molar.

La ecuación de Onsager (ecuación (30-38) del texto de Castellan) establece que

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{C} \qquad \text{(XXX-12)}$$

donde la concentración se expresa en eq/lt, por lo tanto, para HCl,

$$\Lambda^\circ = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} = 349.8 + 76.35 = 426.15$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lt} = 0.01 \text{ eq/lt}$$

y

$$\Lambda_{HCl} = 426.15 - (60.19 + 0.2289(426.15)\sqrt{0.01} = 410.376$$

para KCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} = 73.52 + 76.35 = 149.87$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lt} = 0.01 \text{ eq/lt}$$

y

$$\Lambda_{KCl} = 149.87 - (60.19 + 0.2289(149.87)\sqrt{0.01} = 140.42$$

Finalmente, para LiCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-} = 38.66 + 76.35 = 115.01$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lt} = 0.01 \text{ eq/lt}$$

y

$$\Lambda = 115.01 - (60.19 + 0.2289(115.01)\sqrt{0.01} = 106.358$$

XXXI

Cinética química
I. Leyes empíricas y mecanismo

31-1. a) Considere una reacción $A \rightarrow$ Productos, que es de orden un medio respecto de A. Integre la ecuación de velocidad y decida qué función debe graficarse, a partir de los datos, para determinar la constante de velocidad.

b) Repita el cálculo de (a) para una reacción que es de orden 3/2 y de orden n-ésimo.

c) Deduzca la relación entre la vida media, la constante de velocidad y la concentración inicial de A para una reacción de orden n-ésimo.

---

a) La ecuación de velocidad sería

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{-1/2} \qquad \text{(XXXI-1)}$$

donde c representa la concentración de A en cualquier tiempo. Reordenando (XXX-1) tenemos

$$c^{-1/2}\,dc = -k\,dt$$

Integrando, sin límites definidos de integración,

$$2c^{1/2} = -kt + \delta \qquad \text{(XXXI-2)}$$

siendo δ la constante de integración. Como inicialmente (para $t = 0$) la concentración inicial es $c = a$, entonces, sustituyendo esta condición en (XXXI-2)

$$2a^{1/2} = \delta$$

Sustituyendo δ en (XXXI-2) y reordenando

$$2c^{1/2} = -kt + 2a^{1/2}$$

Entonces, una gráfica de $2c^{½}$ contra t tendría una pendiente de $(-k)$, pudiendo así obtenerse el valor de la constante de velocidad.

b) Repitiendo el procedimiento para orden 3/2

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{3/2} \quad , \quad c^{-3/2}\,dc = -kdt$$

integrando

$$-2c^{-½} = -kt + \delta$$

Ahora

$$\delta = -2a^{-½}$$

y entonces

$$\frac{2}{c^{1/2}} = kt + \frac{2}{a^{½}}$$

La gráfica conveniente sería ahora de $2/c^{½}$ contra t, para obtener directamente k como pendiente.

Similarmente, para un orden arbitrario n, diferente de 1,

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{n}$$

$$c^{-n}dc = -kdt$$

La integral es

$$-\frac{c^{-(n-1)}}{n-1} = kt + \delta, \quad \text{con} \quad \delta = -\frac{a^{-(n-1)}}{n-1}$$

o sea,

$$\frac{1}{(n-1)\,c^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)\,a^{n-1}} \qquad \text{(XXXI-3)}$$

La gráfica en este caso sería de $\dfrac{1}{(n-1)\,c^{n-1}}$ contra t.

c) Habiendo alcanzado la expresión (XXXI-3) sustituimos

$c = \frac{a}{2}$ para el tiempo $t = \tau$, obteniéndose

$$\frac{1}{(n-1)\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} = k\tau + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

Rearreglando, tenemos

$$k\tau = \frac{(2^{n-1}-1)}{(n-1)a^{n-1}}$$

que es precisamente la expresión deseada.

31-2. Una cierta reacción es de primer orden; después de 540 seg. queda el 32.5% del reactivo reaccionante.

a) Calcule la constante de velocidad

b) ¿Qué tiempo se necesitaría para que se descomponga el 25% del reaccionante?

---

a) Para una reacción de primer orden

$$\ln\frac{c}{a} = -kt \qquad \text{(XXXI-4)}$$

o sea que

$$k = \frac{\ln a/c}{t} \qquad \text{(XXXI-5)}$$

Sustituyendo los datos $t = 540$ seg., $c = 0.325\ a$ en (XXXI-5)

$$k = \frac{\ln a/0.325\ a}{540} = \frac{-\ln 0.325}{540} = \frac{1.124}{540}$$

$$k = 2.081 \times 10^{-3}\ \text{seg}^{-1}$$

b) La incógnita es ahora el tiempo. De (XXXI-4), despejamos

$$t = \frac{\ln a/c}{k}$$

con $c = (1 - 0.25)a = 0.75a$,

$$t = \frac{-\ln 0.75}{2.081 \times 10^{-3}\ \text{seg}^{-1}} = 138.2\ \text{seg}$$

31-3. La vida media de una reacción de primer orden es de 30 minutos.
a) Calcule la constante específica de velocidad de la reacción.
b) ¿Qué fracción del reaccionante queda después de 70 minutos?

a) Para una reacción de primer orden

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \qquad \text{(XXXI-6)}$$

Sustituyendo $\tau = 30$ min

$$k = \frac{0.693}{30 \text{ min}} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

b) Sea xa la concentración del reaccionante a $t = 70$ min, siendo a la concentración inicial. Por supuesto, $1 \geq x \geq 0$. Como para una reacción de primer orden

$$c = ae^{-kt}, \quad xa = ae^{-kt}$$

$$x = e^{-70(0.0231)} = 0.1984$$

O sea que resta aún el 19.84% del reaccionante.

31-4. El cobre 64 emite una partícula β. La vida media es de 12.8 horas. En el momento de recibir una muestra de este isótopo radiactivo tenía una cierta actividad inicial (desintegraciones/min). Para hacer el experimento que tiene en mente, usted ha calculado que la actividad no debe llegar a ser menor que el 2% de la actividad inicial. ¿Cuánto tiempo tiene para completar su experimento?

Para esta reacción radiactiva

$$\ln \frac{N}{N_o} = -\lambda t \qquad \text{(XXXI-7)}$$

Siendo N_o la actividad inicial.

A partir de la vida media $\tau = 12.8$ horas, puede obtenerse la constante de decaimiento en la fórmula (XXXI-6), es decir

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0.693}{12.8 \text{ hr}} = 0.05415 \text{ hr}^{-1}$$

El tiempo límite para realizar el experimento es aquel para el cual

$$N = 0.02N_0,$$

Lo que sustituído en (XXXI-7) conduce a

$$t = \frac{-\ln 0.02}{0.05415 \text{ hr}^{-1}} = 72{\cdot}24 \text{ hr}$$

31-5. Una sustancia se descompone según una ecuación de velocidad de segundo orden. Si la constante de velocidad es 6.8×10^{-4} lit mol^{-1} seg^{-1}, calcule la vida media de la sustancia

a) Si la concentración inicial es 0.05 mol/lit

b) Si es 0.01 mol/lit

Para una reacción de segundo orden

$$\tau = \frac{1}{ka} \qquad \text{(XXXI-8)}$$

a) Sustituyendo en esta expresión

$k = 6.8 \times 10^{-4}$ lit mol^{-1} seg^{-1}, $a = 0.05$ mol/lit. Tenemos

$$\tau = \frac{1}{(6.8 \times 10^{-4} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1})(0.05 \text{ mol lit}^{-1})} = 29411 \text{ seg}$$

b) Para $a = 0.01$ mol/lit el resultado es 5 veces mayor

$$\tau = 147059 \text{ seg.}$$

31-6. La descomposición del HI es una reacción elemental

$$2\text{HI} \underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} \text{H}_2 + \text{I}_2$$

La velocidad de la reacción opuesta debe incluirse en la expresión de velocidad. Integre la ecuación de velocidad si las concentraciones iniciales son cero para el H_2 y el I_2 y a para el HI.

Como al inicio $[H_2]_0 = [I_2]_0 = 0$, la concentración de ambas especies en cada momento será siempre la misma, a la que llamaremos x.

Necesitan descomponerse 2 moléculas del HI para obtenerse una de H_2 e I_2, así que la concentración del HI será aquella al inicio (a) menos 2 veces la formada de H_2 ó I_2, es decir

$$[HI] = a - 2x$$

La velocidad de aparición del hidrógeno será

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_1[HI]^2 - k_{-1}[H_2][I_2] \qquad \text{(XXXI-9)}$$

pues se produce de la reacción de descomposición de HI (de segundo orden) y desaparece en la reacción inversa.

Como al equilibrio ($t \to \infty$) no cambia la concentración de las especies

$\frac{d[H_2]}{dt} = 0$ y entonces, de (XXXI-9)

$$k_1[HI]_\infty^2 - k_{-1}[H_2]_\infty[I_2]_\infty = 0$$

Rearreglando

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2]_\infty[I_2]_\infty}{[HI]_\infty^2}$$

Reconocemos, en el lado derecho, la constante de equilibrio, de lo cual

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{(XXXI-10)}$$

Haciendo la sustitución de las concentraciones en función de x, en la ecuación (XXXI-9), tenemos

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - 2x)^2 - k_{-1}x^2 \qquad \text{(XXXI-11)}$$

Sustituyendo en (XXXI-11) $k_{-1} = \frac{k_1}{K}$, obtenida de (XXXI-10),

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a^2 - 4xa + 4x^2) - \frac{k_1}{K}x^2$$

Agrupando términos

$$\frac{dx}{\left[a^2 - 4ax + \left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2\right]} = k_1 dt \qquad \text{(XXXI-12)}$$

Para realizar esta integral es necesario factorizar el término cudrático del denominador, es decir, expresarlo como $(x-r_1)(x-r_2)$, lo cual se logra al encontrar r_1 y r_2 como soluciones de la ecuación cuadrática

$$\left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2 - 4xa + a^2 = 0$$

Las raíces son

$$r_1 = \frac{\frac{a}{2}\left(1 + \frac{1}{2}K^{-1/2}\right)}{1 - 1/4K}, \quad r_2 = \frac{\frac{a}{2}\left(1 - \frac{1}{2}K^{-1/2}\right)}{1 - 1/4K}$$

Entonces

$$a^2 - 4ax + \left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2 = (x - r_1)(x - r_2) \qquad \text{(XXXI-13)}$$

Ahora empleamos el método de fracciones parciales

$$\frac{1}{(x - r_1)(x - r_2)} = \frac{A}{(x - r_1)} + \frac{B}{(x - r_2)} = \qquad \text{(XXXI-14)}$$

$$= \frac{A(x - r_2) + B(x - r_1)}{(x - r_1)(x - r_2)} = \frac{(A + B)x - (Ar_2 + Br_1)}{(x - r_1)(x - r_2)}$$

Los valores de A y B que satisfacen la separación en fracciones son los que cumplen el sistema

$$A + B = 0$$

$$-(Ar_2 + Br_1) = 1$$

De la primera obtenemos $A = -B$, y sustituyendo en la segunda

$$(r_2 - r_1)B = 1$$

$$B = \frac{1}{r_2 - r_1} = -\frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a}$$

y

$$A = \frac{1}{r_1 - r_2} = \frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a}$$

Entonces, sustituyendo A y B en (XXXI-14)

$$\frac{1}{(x - r_1)(x - r_2)} = \frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a}\left[\frac{1}{x - r_1} - \frac{1}{x - r_2}\right]$$

Volviendo a la ecuación (XXXI-12), sustituimos (XXXI-13) y (XXXI-15)

$$\frac{2(1 - 1/4\ K)\ K^{1/2}}{a}\left[\frac{dx}{x - r_1} - \frac{dx}{x - r_2}\right] = k_1\,dt$$

Realizaremos la integral desde $x = 0$ (al tiempo $t = 0$) a $x = x$ (al tiempo t)

$$\frac{2(1 - 1/4K\ K^{1/2}}{a}\left[\ln (x - r_1) - \ln (x - r_2)\right]\Big|_0^x = k_1 t$$

La expresión final, al evaluar los límites es

$$\ln \frac{(x/r_1 - 1)}{(x/r_2 - 1)} = \frac{k_1 at}{2(1 - 1/4\ K)K^{1/2}}$$

31-7. En la sección 31-6 redujimos la ecuación (31-15) a la ecuación (31-17); demuestre que con la misma notación, la ecuación (31-16) también puede reducirse a la ecuación (31-17).

Para la reacción $A + rB \rightarrow$ Productos, la velocidad de desaparición de A está dada por

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\ C_A C_B$$

que es la ecuación (31-15) del texto de Castellan.

Como B desaparece r veces más rápido que A,

$$-\frac{dC_B}{dt} = rk C_A C_B$$

siendo ésta la ecuación (31-16) del texto.

Sea x el número de moles por litro de A que han desaparecido al tiempo t. Las concentraciones C_A y C_B en cualquier momento están dadas por

$$C_A = a - x$$

$$C_B = b - rx$$

De esta última, la derivada dC_B/dt es

$$\frac{dC_B}{dt} = -r\left(\frac{dx}{dt}\right)$$

lo cual sustituido en la ecuación (31-16), lleva a

$$-\left(-r\frac{dx}{dt}\right) = rkC_AC_B$$

Reduciendo,

$$\frac{dx}{dt} = kC_AC_B$$

que es la ecuación (31-17) del texto de Castellan

31-8. Considere las reacciones opuestas $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

Las cuales son de primer orden. Si la concentración inicial de A es a, la de B es cero y si x son moles/lt. de A que han reaccionado al tiempo t, integre la expresión de velocidad. Exprese K_{-1} en términos de la constante de equilibrio y ordene el resultado en una forma que se parezca al de una reacción de primer orden en la que no aparece la reacción inversa.

La rapidez de desaparición de A está dada por

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1C_A - k_{-1}C_B \qquad \text{(XXXI-16)}$$

al equilibrio ($t \to \infty$), $\frac{dC_A}{dt} = 0$ así que

$$k_1C_{A(\infty)} - k_{-1}C_{B(\infty)} = 0$$

Rearreglando

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{C_B}{C_A}\right)_\infty$$

lo que identificamos como la constante de equilibrio K.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Despejando K_{-1} y sustituyéndola en (XXXI-16)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1\left[C_A - \frac{C_B}{K}\right] \qquad \text{(XXXI-17)}$$

Ahora bien, expresando C_A y C_B en función de x

$$C_A = a\text{-}x$$

$$C_B = x$$

y sustituyendo en (XXXI-17)

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left[(a - x) - \frac{x}{K}\right] = k_1\left[a - \left(1 + \frac{1}{K}\right)x\right]$$

La ecuación por integrar es

$$\int_o^x \frac{dx}{a - \left(1 + \frac{1}{K}\right)x} = k_1 \int_o^t dt$$

El resultado de la integración es inmediato

$$-\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{K}\right)} \ln\left[a - \left(1 + \frac{1}{K}\right)x\right]\Big|_o^t = k_1 t$$

Evaluando los límites

$$\ln\left[a - \left(1 + \frac{1}{K}\right)x\right] - \ln a = -k_1\left(1 + \frac{1}{K}\right)t$$

Obtenemos finalmente

$$\ln\left[1 - \left(1 + \frac{1}{K}\right)\frac{x}{a}\right] = -k_1\left(1 + \frac{1}{K}\right)t$$

31-9. A temperatura cercana a la ambiental, 300°K, una antigua regla química dice que la velocidad de la reacción se duplica si la temperatura aumenta en 10°. Suponiendo que la que se duplica es la constante de velocidad, calcule el valor que debería tener la energía de activación si ésta regla fuese exacta.

De ser exacta esta regla

$$\frac{k_{310°}}{k_{300°}} = 2$$

Sustituyendo para k una expresión de Arrhenuius,

$$k = A\, e^{-E^*/RT} \qquad \text{(XXXI-18)}$$

tenemos

$$\frac{e^{-E^*/310R}}{e^{-E^*/300R}} = 2 = e^{-E^*/R\,(\frac{1}{310} - \frac{1}{300})}$$

Tomando logaritmo natural a ésta última expresión

$$-\frac{E^*}{R}\left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300}\right) = \ln 2$$

de donde

$$E^* = \frac{R \ln 2}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310}\right)}$$

sustituyendo $R = 1.987$ cal/°Kmol

$$E^* = 12808.7 \text{ cal/mol}$$

31-10. Para la reacción del hidrógeno con el iodo, la constante de velocidad es 2.45×10^{-4} lit.mol^{-1} seg^{-1} a 302°C y 0.95 a 508°C.

a) Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia para esta reacción.

b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 400°C?

Emplearemos la ecuación de Arrhenius (XXXI-18).

a) Sea k_1 la constante de velocidad a T_1 y k_2 aquella a T_2

$$k_1 = A\, e^{-E^*/RT_1}, \quad k_2 = A\, e^{-E^*/RT_2} \qquad \text{(XXXI-19)}$$

Tomando el cociente entre ambas desaparece el factor de frecuencia A

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{E^*/R\,(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$$

Tomando logaritmo natural y despejando E^*

$$E^* = \left[\frac{R}{(1/T_2 - 1/T_1)}\right] \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Sustituyendo valores para k_1, k_2, T_1 y T_2

$$E^* = \left[\frac{1.987 \text{ cal/°K mol}}{(1/781\,^\circ\text{K} - 1/575\,^\circ\text{K})}\right] \ln \frac{2.45 \times 10^{-4}}{0.95} = 35792 \text{ cal/mol}$$

De (XXXI-19), despejamos el factor de frecuencia

$$A = k_1 e^{E^*/RT_1}$$

de donde

$$A = 2.45 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ lit seg}^{-1} e^{35792 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}/(1.987 \frac{\text{cal}}{°\text{K mol}} 575° \text{K})}$$

$$A = 9.87 \times 10^9 \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

b) Con los valores obtenidos para A y E^*, haremos uso de (XXXI-18)

$$K_{673} = 9.87 \times 10^9 e^{-35792/(1.987)(673)} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

$$K_{673} = 0.02345 \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

31-11. En el mecanismo de Lindemann, la constante de velocidad "aparente" de primer orden es $k_{ap} = k_2 k_1 C/(k_1 C + k_2)$. A concetraciones bajas el valor de k_{ap} disminuye. Si, cuando la concentración es 10^{-5} mol/lt, el valor de k_{ap} alcanza el 90% de su valor límite en $C \to \infty$. ¿Cuál es la razón k_2/k_1?

Tomando el límite $C \to \infty$,

$$\lim_{C \to \infty} k_{ap} = \lim_{C \to \infty} \frac{k_2 k_1 C}{k_1 C + k_2} = k_2$$

Entonces, cuando $C = 10^{-5}$ mol/lt.

$$k_{ap} = 0.9\, k_2 = \frac{k_2 k_1 C}{k_1 C + k_2}$$

Tomando inversa en esta expresión

$$\frac{1}{0.9} = 1 + \frac{k_2}{k_1 C}$$

despejando

$$\frac{k_2}{k_1} = c\left(\frac{1}{0.9} - 1\right)$$

Sustituyendo finalmente la concentración

$$\frac{K_2}{K_1} = 1 \times 10^{-5}\,(0.1111) = 1.111 \times 10^{-6}$$

31-12. Aplicando el análisis del estado estacionario, desarrolle la expresión de velocidad para los mecanismos hipotéticos de formación del HBr

a) $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2\,Br$

$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$

b) $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$

$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$

$Br + HBr \xrightarrow{k_3} Br_2 + H$

---

a) Para este primer mecanismo $\dfrac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2]$ (XXXI-19)

Aplicando la hipótesis del estado estacionario para el Br

$$\frac{d[Br]}{dt} = k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] = 0$$

de donde

$$k_2[Br][H_2] = k_1[Br_2]$$

lo que sustituido en (XXXI-19) dá

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[Br_2]$$

(primer orden en Br_2).

b) En este caso

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[HBr][Br]$$

O sea,

$$\frac{d[HBr]}{dt} = [Br]\{k_2[H_2] - k_3[HBr]\} \qquad \text{(XXXI-20)}$$

$$0 = \frac{d[Br]}{dt} = k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] - k_3[Br][HBr]$$

Despejando [Br],

$$[Br] = \frac{k_1[Br_2]}{k_2[H_2] + k_3[HBr]}$$

Sustituyendo ésto en (XXXI-20)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_1[Br_2]\{k_2[H_2] - k_3[HBr]\}}{k_2[H_2] + k_3[HBr]}$$

31-13. El mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición térmica del Acetaldehido es

1) $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + CHO\cdot$ 2) $CH_3\cdot + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_2CHO\cdot$

3) $CH_2CHO\cdot \xrightarrow{k_3} CO + CH_3\cdot$ 4) $CH_3\cdot + CH_3\cdot \xrightarrow{k_4} C_2H_6$

Aplicando el análisis del estado estacionario, obtenga la velocidad de formación del CH_4.

Para este mecanismo tenemos

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] \qquad \text{(XXXI-21)}$$

Aplicaremos la hipótesis del estado estacionario a las especies $CH_3\cdot$ y $CH_2CHO\cdot$

$$0 = \frac{d[CH_3\cdot]}{dt} =$$

$$k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] + k_3[CH_2CHO\cdot] - k_4[CH_3\cdot]^2 \qquad \text{(XXXI-22)}$$

$$0 = \frac{d[CH_2CHO\cdot]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] - k_3[CH_2CHO\cdot] \qquad \text{(XXXI-23)}$$

Sustituyendo la expresión (XXXI-23) en la (XXXI-22) tenemos

$$0 = k_1[CH_3CHO] - k_4[CH_3\cdot]^2$$

despejando

$$[CH_3\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

Finalmente, sustituyendo en (XXXI-21)

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$$

31-14. Las energías de activación para las reacciones elementales del problema 31.13, son $E_1^* = 76$ kcal, $E_2^* = 10$ kcal, $E_3^* = 18$ kcal y $E_4^* = 0$. Calcule la energía total de activación para la formación del metano.

La constante de velocidad de la reacción compleja es, del problema anterior,

$$k = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$$

Sustituyendo expresiones de Arrhenius (XXXI-18) para k_1, k_2 y k_4:

$$k = A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} e^{-(E_2^* + 1/2\,E_1^* - 1/2\,E_4^*)/RT}$$

de donde la energía de activación global sería

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_4$$

Sustituyendo valores, tenemos

$$E^* = 10 + \frac{1}{2}(76) = 48 \text{ Kcal}$$

31-15. La reacción entre el iodo y la acetona

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

es catalizada por el ión hidrógeno. El coeficiente catalítico es $k_{H^+} = 4.48 \times 10^{-4}$. Calcule la constante de velocidad de una solución ácida 0.05 y 0.1 molar.

La velocidad de la reacción está dada por

$$-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = (k_{H^+}[H^+])[CH_3COCH_3][I_2]$$

De aquí que la pseudoconstante de velocidad sea

$$k = k_{H^+}[H^+]$$

a) Para $[H^+] = 0.05M$

$$k = 4.48 \times 10^{-4}(0.05) = 2.24 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

b) Para $[H^+] = 0.1M$

$$k = 4.48 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

XXXII

Cinética química
II. Aspectos teóricos

32-1. Aplicando la expresión de la teoría de las colisiones, calcule la constante de velocidad para la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, a 700°K. Use $\sigma_A + \sigma_B = 2 \times 10^{-8}$ cm y $E^* = 40$ kcal. Compare con el valor experimental de 6.42×10^{-2} lit.mol^{-1}.seg^{-1}.

De acuerdo con la teoría de colisiones, la constante de velocidad de reacción es, ecuación (32-6) del texto de Castellan,

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8\pi(m_A + m_B)\,kT}{m_A m_B}}\, e^{-E^*/RT} \qquad \text{(XXXII-1)}$$

donde m_A y m_B son las masas de las partículas A y B. En términos de los pesos moleculares de A y B la ecuación (XXXII-1) toma la forma

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right) \sqrt{\frac{8\pi(M_A + M_B)\,RT}{M_A M_B}}\, e^{-E^*/RT}$$

Para la reacción de H_2 e I_2,

$$k = \frac{(2 \times 10^{-8})^2 \text{ cm}^2}{2^2}$$

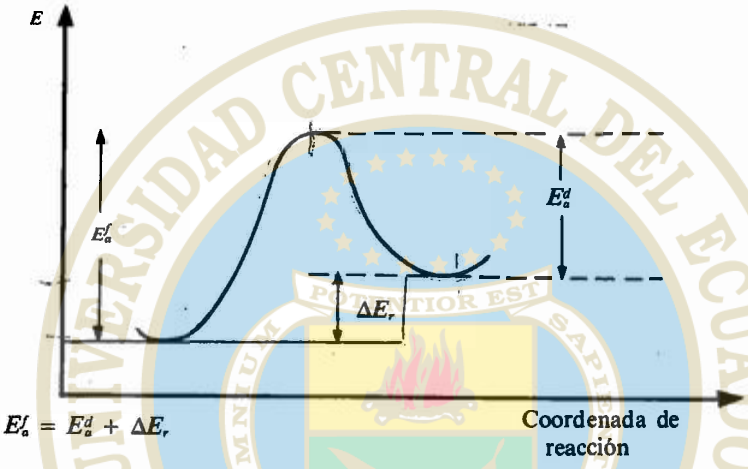
$$\times \sqrt{\frac{8\pi(2 \times 1 + 2 \times 126.9) \text{ gr/mol } 8.3144 \times 10^7 \dfrac{\text{ergs}}{^\circ\text{K mol}} 700^\circ\text{K}}{(2 \times 1)(2 \times 126.9)}}$$

$$\times e^{-40\,000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}/(1.9872 \text{cal/mol}^\circ\text{K} \times 700^\circ\text{K})}$$

$$1.6797 \times 10^{-1} \text{ lt/mol seg}$$

32-2. Si la energía de activación para la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, es 40 kcal, y ΔE para la reacción es 6.7 kcal. ¿Cuál es la energía de activación para la descomposición del HI?

Podemos ver en la gráfica de energía contra la coordenada de reacción que



donde E_a^f es la energía de activación para la formación del HI y E_a^d es la energía de activación para la descomposición del HI. Despejando E_a^d de la ecuación anterior obtenemos que

$$E_a^d = E_a^f - \Delta E_r = 40 \text{ kcal} - 6.7 \text{ kcal} = 33.3 \text{ kcal}$$

32-3. Si el diámetro de las moléculas de un gas es de 2×10^{-8} cm, calcule el número de colisiones triples, comparado con el número de colisiones binarias, en el gas a 300°K y 0.1; 1; 10; 100 atm de presión. ¿Cuáles serían los valores a 600°K?

El número de colisiones triples comparado con el número de colisiones dobles está dado por la relación,

$$\frac{z_3}{z_2} = \frac{\sigma}{\lambda} \qquad \text{(XXXII-2)}$$

donde el recorrido libre medio λ está dado por la ecuación (XXIX-3).

La densidad de partículas será, de acuerdo con la ecuación de estado,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

y como $k = R/No$,

$$n = \frac{N_o p}{RT}$$

Sustituyendo ésta relación y la ecuación (XXIX-3) en la ecuación (XXXII-2) obtenemos que

$$\frac{z_3}{z_2} = \sqrt{2}\,\pi\,\sigma^3 \frac{N_o p}{RT}$$

$$= \frac{\sqrt{2}\,\pi(2 \times 10^{-8})^3(6.023 \times 10^{23})(1.01325 \times 10^6)}{8.3144 \times 10^7} \frac{p}{T} = 0.261\,\frac{p}{T}$$

A la temperatura de 300°K, tendremos, para $p = 0.1$ atm,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{0.1}{300} = 8.696 \times 10^{-5}$$

para $p = 1$ atm,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{1}{300} = 8.696 \times 10^{-4}$$

para $p = 10$ atm,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{10}{300} = 8.696 \times 10^{-3}$$

y para $p = 100$ atm

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{100}{300} = 8.696 \times 10^{-2}$$

A la temperatura de 600°K,

$$\left(\frac{z_3}{z_2}\right)_{600} = 0.261 \frac{p}{600} = 0.261 \frac{p}{2(300)} = \left(\frac{z_3}{z_2}\right)_{300} \frac{1}{2}$$

o sea, son la mitad de los valores anteriores.

32-4. Supóngase que una molécula que se descompone unimolecularmente tiene cuatro grados de libertad vibratoria. Si 30 cuantos de energía están distrubuidos entre estos grados de libertad, ¿cuál es la probabilidad de que 10 cuantos se hallen en un grado particular de libertad? ¿Cuál es la probabilidad de que 20 cuantos se encuentren en un grado particular de libertad?

La probabilidad de que m de j cuantos se encuentren en algún grado de libertad de un sistema que posees grados de libertad está dada por la ecuación (32-10) del texto de Castellan

$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{j - m}{j}\right)^{s-1} \qquad \text{(XXXII-3)}$$

por lo tanto,

a) para $m = 10$,

$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{30 - 10}{30}\right)^{4-1} = 0.296$$

b) para $m = 20$,

$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{30 - 20}{30}\right)^{4-1} = 0.037$$

32-5. Calcule el valor del factor de frecuencia para la reacción entre un átomo y una molécula diatómica, $A + BC \rightarrow AB + C$, aplicando los valores de las funciones de partición dados en la sección 32-7.

Para la reacción,

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

el complejo activado será de la forma ABC que puede ser lineal o angular. El factor de frecuencia para esta reacción está dado por la relación

$$A = \frac{kT}{h}\,\frac{f^*}{f_A f_{BC}}$$

donde f^*, f_A y f_{BC} son las funciones de partición del complejo activado, el átomo y la molécula diatómica respectivamente.

De acuerdo con los grados de libertad de translación, rotación y vibración de cada especie tenemos que

$$f_A = f_t^3 f_{tBC} = f_t^3 f_r^2 f_v$$

y en el caso en que el complejo ABC sea lineal $f^* = f_t^3 f_r^2 f_v^4$ donde f_t, f_r y f_v, las funciones de partición translacional, rotacional y vibratoria son del orden de 10^8, 10 y 1 respectivamente, a temperatura ambiente, ($T \sim 300°K$), $kT/h \sim 10^{12}$ a esta temperatura. Por lo tanto

$$A \sim \frac{f_t^3 f_r^2 f_v^4}{f_t^3 f_t^3 f_r^2 f_v} \frac{kT}{h} \sim \frac{f_v^3}{f_t^3} \frac{kT}{h} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol seg}} \frac{\text{No}}{1000} \frac{\text{molec lt}}{\text{mol cm}^3}$$

$$\sim \frac{1}{(10^8)^3} 6.2 \times 10^{12} \frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} \sim 4 \times 10^9 \frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$$

Para el caso en que el complejo activado tiene forma angular,

$$f^* = f_t^3 f_r^3 f_v^3$$

por lo tanto,

$$A \neq \frac{f_t^3 f_r^3 f_v^3}{f_t^3 f_t^3 f_r^2 f_v} \frac{kT}{h} \neq \frac{f_r f_v^2}{f_t^3} \frac{kT}{h}$$

$$\sim \frac{(10)(1)^2}{(10^8)^3} 6.2 \times 10^{12} \frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} \sim 4 \times 10^{10} \frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$$

32-6. Diga cuál será el efecto en la constante de velocidad al aumentar la intensidad iónica en cada una de las siguientes reacciones:

a) $Pr(NH_3)_3Cl^+ + NO^-_2$

b) $PtCl^{2-}_4 + OH^-$

c) $Pt(NH_3)_2Cl_2 + OH^-$

El efecto de la intensidad iónica en la constante de velocidad de reacción, está dado por la ecuación (32-56) del texto de Castellan,

$$\log k = \log k_o + Z_A Z_B \sqrt{\mu} \qquad \text{(XXXII-4)}$$

donde μ es la intensidad iónica. Podemos ver de esta ecuación, que si $Z_A Z_B$ es positivo, entonces k aumenta al incrementar la intensidad iónica, por el contrario si

Z_AZ_B es negativo, entonces k disminuye al aumentar la intensidad iónica. Por tanto,

Si $Z_AZ_B > 0$ aumenta la velocidad de la reacción,
Si $Z_AZ_B = 0$ no se afecta la velocidad de la reacción,
y si $Z_AZ_B < 0$ disminuye la velocidad de la reacción.

Así,

a) Para la reacción

$$Pr(NH_3)_3\,Cl^+ + NO_2^-$$

$Z_A = +1$, $Z_B = -1$, $Z_A Z_B = -1 < 0$, por lo que disminuye.

b) Para la reacción

$$PtCl_4^{2-} + OH^-$$

$Z_A = -2$, $Z_B = -1$, $Z_A Z_B = +2 > 0$, por lo que aumenta.

c) Para la reacción

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + OH^-$$

$Z_A = 0$, $Z_B = -1$, $Z_A Z_B = 0$, por lo que no afecta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

es inversamente proporcional a la presión SO_3.

Esta reacción es del tipo

$$A\,S + BS \xrightarrow{k} \text{productos}$$

para la que se obtiene que

$$v = \frac{k\,K_1K_2\,Ca\,Cb}{(1 + K_1Ca + K_2Cb)^2}$$

donde

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

y

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Si la velocidad de reacción es inversamente proporcional a la presión del SO_3 se adsorbe fuertemente y envenena al catalizador ya que la velocidad disminuye a medida que el SO_3 aumenta.

d) Esta reacción es del mismo tipo que la anterior, por lo tanto,

$$v = \frac{k\,K_1K_2\,Ca\,Cb}{(1 + K_1Ca + K_2Cb)^2}$$

si

$$K_1Ca >> K_2Cb$$

$$v \sim \frac{k\,K_1Ca\,Cb}{(1 + K_1\,Ca)^2}$$

y como $C_b = C_{CO_2} \sim p_{CO_2}$ tenemos el primer caso, lo que significa que el CO_2 está adsorbido con menor intensidad que el H_2.

En el segundo caso

$$K_2Cb >> 1$$

$$K_2Cb >> K_1Ca$$

por lo tanto

$$v \sim k \frac{K_1 Ca}{K_2 Cb}$$

lo que significa que el CO_2 se adsorbe fuertemente.

33-3. El coeficiente de difusión para la mayoría de las sustancias en soluciones acuosas, es del orden de 10^{-4} cm²/seg. En una solución bien agitada, $\delta = 0.001$ cm. Si la concentración de la molécula reaccionante es 0.01 mol/lit, ¿cuál será la velocidad de la reacción si la etapa lenta es la difusión del reaccionante hacia la superficie? La concentración del reaccionante en la superficie puede considerarse igual a cero, ya que reacciona rápidamente al llegar a ésta.

Si la etapa lenta es la difusión del reaccionante hacia la superficie y la concentración en la superficie es cero, tendremos que

$$v = -D(c - c')/\delta$$

$$= -10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} (0.01 - 0) \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \times \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} \frac{1}{0.001 \text{ cm}}$$

$$= -10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^2\text{seg}}$$

33-4. El galvanómetro en un circuito potenciométrico puede detectar $\pm 10^{-6}$ A. La i_o para la evolución de hidrógeno es $10^{-14} A/\text{cm}^2$ sobre el mercurio y $10^{-2} A/\text{cm}^2$ sobre el platino. Si el área electródica es 1 cm², ¿en qué intervalo de potencial estará balanceado el potenciómetro si se usa platino como electrodo de hidrógeno? ¿Si se usa mercurio como electrodo de hidrógeno? (Suponga como lineal la relación entre i y η).

Suponiendo la relación lineal entre i y η tendremos, de acuerdo con la ecuación (33-23) del texto de Castellan, que

$$i = \frac{i_o F}{RT} \eta \qquad \text{(XXXIII-2)}$$

donde

$$\eta = v - v_o$$

Tenemos que suponer $T = 25\,^{\circ}C$ y así

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.3144\ \frac{\text{joule}}{\text{K cal}^{\circ}\text{K}}\ 298^{\circ}\text{K}}{96490\ \text{cou}} = 0.026\ \text{volts}$$

Sobre Hg

$$i_o = 10^{-14}\ A/\text{cm}^2 \times 1\ \text{cm}^2 = 10^{-14}\ A$$

y por lo tanto despejando η de la ecuación (XXXIII-2), obtendremos que el intervalo de potencial en el cual está balanceado el potenciómetro es

$$\eta' = \frac{RT}{F}\frac{i}{i_o} = 0.026\ \frac{(\pm\ 10^{-6})}{10^{-14}} = \pm\ 2.6 \times 10^{6}\ \text{volts}$$

Sobre Pt

$$i_o = 10^{-2}\ A/\text{cm}^2 \times 1\ \text{cm}^2 = 10^{-2} A$$

y por lo tanto

$$\eta' = 0.026\ \frac{(\pm 10^{-6})}{10^{-2}} = \pm\ 2.6 \times 10^{-6}\ \text{volts}$$

33-5. La corriente de intercambio mide la velocidad a la cual se encuentran en equilibrio las reacciones directa e inversa. La corriente de intercambio para la reacción $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ en el Pt, es $10^{-2} A/\text{cm}^2$. ¿Cuántos H^+ se forman en 1 cm^2 de superficie de Pt por segundo?. Si hay 10^{15} sitios para la adsorción de átomos de H, ¿cuántas veces es ocupada y desocupada la superficie en 1 seg?

Como la superficie de Pt es de 1 cm^2, la cantidad total de carga que pasa por segundo es

$$I = iA = 10^{-2}\ \frac{A}{\text{cm}^2} \times 1\ \text{cm}^2 = 10^{-2}\text{cou/seg}$$

Como un faradio corresponde a un equivalente, el número de iones H^+ que se forman por segundo es

$$10^{-2}\ \frac{\text{cou}}{\text{seg}} \times \frac{1}{F}\frac{\text{eq}}{\text{cou}} \times N_o \frac{\text{iones } H^+}{\text{eq}}$$

$$= 6.24 \times 10^{16} \text{ iones } H^+/\text{seg}$$

Si hay 10^{15} sitios para la adsorción de átomos de H el número de veces que se ocupa y se desocupa la superficie en un segundo es

$$\frac{(6.24 \times 10^{16} \text{ iones } H^+/\text{seg})(1 \text{ seg})}{10^{15} \text{ sitios}} = 62$$

33-6. Si el 10% de energía de una bombilla incandescente de 100 *W* se transforma en luz visible con longitud de onda promedio 6000 Å, ¿cuántos cuantos de luz se emiten por segundo?

La potencia se define por medio de la relación $P = E/t$, donde E es la energía. La energía luminosa es igual a $nh\nu$, donde n es el número de cuantos de energía $h\nu$, por lo tanto,

$$P = \frac{nh\nu}{t}$$

Si despejamos n y sustituímos ν por c/λ obtenemos que

$$n = \frac{Pt\lambda}{hc} = \frac{100\dfrac{\text{joules}}{\text{seg}} \times 1 \text{ seg} \times 6000 \times 10^{-8} \text{ cm}}{6.6252 \times 10^{-34} \text{ joule-seg} \times 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}$$

$$n = 3 \times 10^{19}$$

33-7. Una solución 0.01 molar de un compuesto transmite 20% de la línea *D* del Na cuando la trayectoria en el medio absorbente es de 1.50 cm. ¿Cuál es el

coeficiente de extinción molar de la sustancia? Se supone que el solvente es completamente transparente.

El coeficiente de extinción lo podemos calcular a partir de la ley de Lambert y Beer, ecuación (33-35) del texto de Castellan,

$$I = I_o\, 10^{-\epsilon c x} \qquad \text{(XXXIII-3)}$$

ya que despejando ϵ obtenemos,

$$\epsilon = \frac{1}{cx} \log \frac{I_o}{I} = \frac{1}{(0.01)(1.50)} \log \frac{1}{0.2}$$

$$= 46.59 \text{ lt/mol cm}$$

33-8. a) Aplicando el mecanismo para la formación del diantraceno, descrito en la sección 33-17, formule la expresión para el rendimiento cuántico en la etapa inicial de la reacción cuando $(A_2) = 0$.

b) El valor observado de φ es aproximadamente 1. ¿Qué conclusión puede sacarse respecto a la fluorescencia de A^*?

El mecanismo de formación del diantraceno es

$$2A \rightarrow A_2$$
$$A + h\nu \rightarrow A^* \qquad v = I_{abs}$$
$$A^* + A \rightarrow A_2 \qquad v = k_2(A^*)(A)$$
$$\text{fluorescencia } A^* \rightarrow A + h\nu' \qquad v = k_3(A^*)$$
$$A_2 \rightarrow 2A \qquad v = k_4(A_2)$$

El rendimiento cuántico se define como

$$\varphi = \frac{\text{número de moléculas de } x \text{ formadas (o descompuestas)}}{\text{N° de cuantos absorbidos}}$$

o

$$\varphi = \frac{dn_x/dt}{I_{abs}}$$

La velocidad neta de formación de A_2 es

$$\frac{d(A_2)}{dt} = k_2(A^*)(A) - k_4(A_2)$$

por lo tanto, el rendimiento cuántico es

$$\varphi = \frac{d(A_2)/dt}{I_{abs}} = \frac{k_2(A^*)(A) - k_4(A_2)}{I_{abs}}$$

Si $(A_2) = 0$,

$$\varphi = \frac{k_2(A^*)(A)}{I_{abs}}$$

Como en el estado estacionario

$$\frac{d(A^*)}{dt} = 0 = I_{abs} - k_2(A^*)(A) - k_3(A^*)$$

obtenemos que

$$(A^*) = \frac{I_{abs}}{k_2(A) + k_3}$$

y sustituyendo este resultado en la ecuación para φ tendremos que

$$\varphi = \frac{k_2 I_{abs}(A)}{I_{abs}(k_2(A) + k_3)} = \frac{k_2(A)}{k_2(A) + k_3}$$

b) El que el valor observado de φ sea aproximadamente igual a uno significa que

$$k_3 << k_2(A)$$

y por lo tanto la fluorescencia será débil.

33-9. Un mecanismo probable para la fotólisis del acetaldehido es el siguiente:

$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3 + CHO,$$
$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO,$$
$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CO + CH_3,$$
$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Deduzca las expresiones para la velocidad de formación del CO y el rendimiento cuántico para este mismo compuesto.

---

velocidades de cada paso serán respectivamente,

$$I_{abs}$$

$$k_2(CH_3)(CH_3CHO)$$

$$k_3(CH_3CO)$$

$$k_4(CH_3)^2$$

velocidad de formación del CO es

$$\frac{d(CO)}{dt} = k_3(CH_3CO)$$

haciendo uso del concepto de estado estacionario, tendremos que

$$\frac{d(CH_3)}{dt} = I_{abs} - k_2(CH_3)(CH_3CHO) + k_3(CH_3CO) - k_4(CH_3)^2 = 0$$

$$\frac{d(CH_3CO)}{dt} = k_2(CH_3CHO)(CH_3) - k_3(CH_3CO) = 0$$

combinando estas dos ecuaciones obenemos que

$$(CH_3) = \left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2}$$

$$(CH_3CO) = \frac{k_2}{k_3}\left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2}(CH_3CHO)$$

por lo tanto la velocidad de fromación del CO a partir del acetaldehído es

$$\frac{d(CO)}{dt} = k_2\left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2}(CH_3CHO)$$

la eficiencia cuántica es

$$\varphi = \frac{\frac{d(CO)}{dt}}{I_{abs}} = \frac{k_2\left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2}(CH_3CHO)}{I_{abs}}$$

$$= \frac{k_2(CH_3CHO)}{(k_4 I_{abs})^{1/2}}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

35449